UNIVERSITE DE STRASBOURG. — FACULTE DES SCIENCES

Série U
N° d'ordre : 139

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
Mention : Sciences

PAR

LE GOASCOZ Robert
INGÉNIEUR I. C. R. ET E. N. S. P.

I^re^ THÈSE : Alcoylation des Carbures aromatiques.

II^e^ THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 30 AVR 1945 *devant la Commission d'examen*

MM. H. WEISS, *président* ;
G. HUGEL, *examinateur* ;
MAILLARD, *examinateur*.

IMP. GÉNÉRALE
Jean de Bussac
2, Cours Sablon, 2
Clermont - Ferrand

UNIVERSITE DE STRASBOURG. — FACULTE DES SCIENCES

Série U
N° d'ordre : 139

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
Mention : Sciences

PAR

LE GOASCOZ Robert
INGÉNIEUR I. C. R. ET E. N. S. P.

I^re^ THÈSE : Alcoylation des Carbures aromatiques.

II^e^ THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 30 AVR 1945 *devant la Commission d'examen*

MM. H. WEISS, *président* ;
G. HUGEL, *examinateur* ;
MAILLARD, *examinateur*.

IMP. GÉNÉRALE
Jean de Bussac
2, Cours Sablon, 2
Clermont - Ferrand

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DES SCIENCES

DOYEN

M. A. DANJON, Professeur d'Astronomie.

DOYEN HONORAIRE

M. E. BATAILLON.

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. E. CHATTON, E. ESCLANGON, M. FRECHET, H. GAULT, M. GIGNOUX, L. HACKSPILL, E. de MARGERIE, G. RIBAUD, E. THIRY, E. TOPSENT, G. VALIRON, H. VILLAT.

PROFESSEURS

MM.	H. OLLIVIER.	Physique Générale.
	E. TERROINE.	Physiologie Générale.
	J. de LAPPARENT. . . .	Minéralogie et Pétrographie.
	G. CERF	Analyse Supérieure.
	G. DUBOIS.	Géologie et Paléontologie.
	P. de BEAUCHAMP. . . .	Zoologie et Anatomie Comparée.
	L. BOUNOURE.	Biologie Générale.
	H. ROMANN.	Chimie Générale et Chimie Physique.
	G. FOEX.	Physique Expérimentale.
	A. KIRRMANN.	Chimie Organique.
	H. WEISS.	Physicochimie des hydrocarbures.
	L. NEEL.	Physique Générale.
	G. HUGEL.	Chimie du Pétrole.
	R. HOCART.	Minéralogie.
	A. ROUSSEL	Calcul Différentiel et Intégral et théorie des Fonctions.
	J. MARESQUELLE. . . .	Biologie Végétale.
	Ch. EHRESMANN.	Topologie.
	R. BONNET.	Physique et Chimie Biologiques.
	A. CHRETIEN.	Chimie Minérale.
	H. FORESTIER.	Chimie.
	Ch. SADRON	Physique Générale.
	J. YVON.	Physique Mathématique.
	N.	Mécanique Rationnelle.
	N.	Chimie Générale.
	N.	Physique du Globe.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	J. ROTHE.	Physique du Globe.
	Ph. L'HERITIER.	Zoologie.
	L. CAGNIARD.	Physique du Globe.
	A. HEE	Botanique.
	E. WOLFF.	Biologie Générale.
	Cl. CHABAUTY.	Mathématiques Générales.
	A. LICHNEROWICZ. . .	Mathématiques.
	N.	Chimie Appliquée.

SECRETAIRE

M. E. MARANDON.

A MON PERE

A MON FILS

A MON MAITRE

MONSIEUR GEORGES HUGEL

PROFESSEUR DE CHIMIE DU PÉTROLE

Robert LE GOASCOZ

ALCOYLATION DES CARBURES AROMATIQUES

Ce travail a été exécuté sous la direction de M. le Professeur Hugel depuis mai 1941 *jusqu'en mai* 1944, *d'abord dans les laboratoires de l'Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et ensuite aux Usines Saint-Jacques à Montluçon.*

J'exprime ma profonde gratitude à tous ceux qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre dans l'exécution de ce travail :

Particulièrement au Centre d'Etudes et de Recherches des carburants et lubrifiants de remplacement et à M. Jacqué, son Président-Directeur, pour l'aide entière qu'ils m'ont continuellement prodiguée.

Au Centre National de la Recherche Scientifique.

A la Société des Forges de Châtillon, Commentry, Neuves-Maisons.

A M. H. Weiss, directeur de l'Ecole Nationale Supérieure du Pétrole.

A M. G. Hugel, mon maitre, qui m'a fait l'honneur de m'accepter comme collaborateur. Qu'Il trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance et de mon entier dévouement.

R.L.G.

AVANT-PROPOS

Nous avons étudié l'alcoylation de carbures aromatiques polycycliques d'après Friedel et Crafts avec des halogénures et des dihalogénures de carbures paraffiniques à courtes chaînes et avec des alcools d'après la méthode de Verley.

Il ne faut pas perdre de vue tout au long de ce travail, que son but était de donner un aperçu sur les possibilités d'utilisation de ces carbures pour la fabrication d'huiles lubrifiantes de synthèse. L'esprit de ce travail était d'obtenir, avant tout, des composés utilisables comme lubrifiants.

C'est pourquoi nous nous sommes attachés bien plus aux propriétés physiques des produits obtenus qu'à la précision de leur constitution chimique.

Un soin particulier a été donné à l'étude de la viscosité.

Nous décrirons d'abord les résultats expérimentaux en les classant suivant les carbures aromatiques : benzène, naphtalène, diphényle, phénanthrène, anthracène.

Nous étudierons ensuite la réaction de Feidel et Crafts avec des halogénures d'alcoyles ; puis, dans un chapitre suivant la réaction de Friedel et Crafts avec des dihalogénures et enfin nous donnerons quelques considérations sur la relation Viscosité-Température et sur les relations de la viscosité avec la constitution.

Ce travail ayant été exécuté entièrement depuis l'armistice où la France a été plongée dans un grand état de pauvreté, a souvent eu à souffrir du manque de matériel, de produits chimiques, etc...

Il importe peu de donner un aperçu de toutes les difficultés qu'il fallait surmonter. Tout le monde en a rencontré. Mais nous avons cru devoir y faire allusion pour expliquer certaines lacunes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

COMPOSÉS DU BENZÈNE

Condensation du benzène avec le dichloréthane-1,2 en présence de chlorure d'aluminium .

33 gr. de dichloréthane sont mélangés dans un ballon avec 26 gr. de benzène et l'on ajoute 1 gr. de chlorure d'aluminium.

Après deux heures de chauffage à ébullition légère, il s'est formé une masse noire épaisse boursoufflée ayant l'aspect du caoutchouc. On extrait au benzène et lave jusqu'à neutralité.

Il se forme deux couches à la décantation.

1° Une couche benzénique qui après évaporation du solvant laisse une huile extrêmement visqueuse de caractéristiques :

η 50° = 25.000 cst. = 3300° Engler.

η 100° = 2.240 cst. = 295° —

Index de viscosité : + 125.

2° Une couche épaisse jaunâtre sur laquelle le benzène provoque le phénomène de gonflement.

Condensation du benzène avec le monochlorure de soufre en présence de chlorure d'aluminium

On mélange 26 gr. de benzène à 45 gr. de chlorure de soufre et l'on ajoute 2 gr. de chlorure d'aluminium.

En quelques heures on a aussi une masse noire épaisse.

Après les traitements, il reste une huile très visqueuse dont les caractéristiques sont :

η 50° = 2.730 cst. = 360° Engler.

η 100° = 64 cst. = 8°5 —

Index de viscosité : — 90.

Condensation du benzène avec le dibromopentane — 1,5 en présence de chlorure d'aluminium

Dans 26 gr. de benzène on ajoute 1,5 gr. de poudre d'aluminium, 0,3 gr. de chlorure mercurique, et 0,15 gr. d'Iode ; on fait passer un courant de HCl jusqu'à formation du chlorure d'aluminium.

Alors, on ajoute 70 gr. de dibromopentane — 1,5 et chauffe à l'ébullition légère pendant deux jours.

Après les traitements habituels, on obtient sous vide poussé :

1° De 50 à 120° : 2 gr. d'un produit peu visqueux.

2° De 120 à 165° une huile visqueuse.

3° De 165 à 202° : une huile très visqueuse de bel aspect de poids moléculaire = 308 par cryoscopie dans le benzène.

4° Un résidu de 15 gr. de poids moléculaire 670. De viscosités :

η 108° = 1.783,6 cst. = 239° Engler.

η 154° = 136,5 cst. = 18° —

Index de viscosité : + 45.

L'acide bromhydrique dégagé a été recueilli dans une solution de 230 cc. de soude qui titrait au départ 2,64 N et à l'arrêt 1,10 N. De ce fait, nous calculons que 3/5 environ du dibromopentane ont réagi.

On entend par « vide poussé » un vide de l'ordre de 0,01 mm. à 0,02 mm. de mercure. Les variations des pressions tiennent aux très grandes variations de la pression d'eau à Montluçon.

Nous donnons l'index de viscosités de Dean et Davis parce que le travail a été poursuivi en vue de son intérêt industriel.

Ceci n'implique pas notre accord avec la définition d'un indice de Viscosité suivant Dean et Davis. D'ailleurs les faits que nous mentionnons dans le chapitre sur les courbes Viscosité-Température, prouvent suffisamment que cette notion d'indice de viscosité n'est tout au plus applicable qu'à un cercle restreint d'huiles ayant des propriétés et des courbes Viscosité-Température assez voisines pour permettre la caractérisation de la courbe par un seul paramètre.

COMPOSÉS DU NAPHTALÈNE

ETHYLNAPHTALÈNES

Les deux composés monosubstitués, l'α et le β éthylnaphtalènes ont été étudiés (1).

Le 1-éthylnaphtalène a pour point d'ébullition sous 13 mm. : 112/116° ; sa densité est : 1,0123.

Le 2-éthylnaphtalène bout à 257/258° sous 760 mm. ; son point de fusion est — 7°.

Des diéthylmaphtalènes ont été obtenus en alcoylant le naphtalène avec de l'éthène en utilisant de l'acide phosphorique comme catalyseur (2) .

Le 1,4-diéthylnaphtalène bout sous 8 mm. à 138/139°. Sa densité à 20° = 0,993. Il donne un picrate jaune de point de fusion : 82/83° (3).

Condensation du Naphtalène et du Bromure d'éthyle par réaction de Friedel et Crafts (4)

32 gr. de naphtalène (1/4 de molécule) et 216 gr. de bromure d'éthyle (2 molécules) sont chauffés en milieu benzénique pendant 18 heures en présence d'un peu de chlorure d'aluminium anhydre fraîchement préparé.

A la distillation, on recueille :

1° Au-dessus de 100° : un mélange de benzène et de bromure d'éthyle.

2° Entre 100 et 200° : du monoéthyl et du diéthylbenzène.

3° Entre 200 et 220° : 11 gr. de naphtalène.

4° Sous 15 mm. entre 120 et 175° : 18 gr. d'un liquide fluorescent.

(1) F. Mayer et Schiffnfer. B. 1934, t. 67.
G. Leroy. *Ann. Chim.* 1938, 2-5.
(2) Ipatieff et ses collaborateurs. *Ind. Eng. Chem.* 1938, 28, 222.
(3) Frosche et Harlass : *Monatshefte* 1932, 59, 275.
(4) MM. Hugel et Tcherkezoff, 1941.

5° Sous 15 mm. entre 175 et 240° : 13 gr. d'un liquide fluorescent.

6° Sous vide poussé de 220 à 275° : 7 gr. d'huile de poids moléculaire 291 (l'hexaéthylnaphtalène a un poids moléculaire de 296).

Ses données physiques sont :

η 50° = 1800 cst. = 230° Engler.
η 100° = 35 cst. = 4,7° Engler.

Index D et D = — 200.
nD = 1,6408.

7° Le résidu de la distillation est un solide amorphe, cassant, brun-rouge. Son poids moléculaire trouvé est 365 : celui de l'octoéthylnaphtalène est de 352.

Il a pour caractéristiques :

η 133° = 930 cst. = 122° Engler.
η 160° = 134 cst. = 17,6° Engler.

Index D et D = — 150.

PROPYLNAPHTALÈNES

Le mono α -propylnaphtalène a été préparé à partir de l'éthylnaphtylcétone par réduction au phosphore rouge, en présence d'iode, puis d'eau (1).

Ses propriétés physiques sont :

Point d'ébullition : 277/279°.
Densité = 0,9795.

Il donne un picrate de point de fusion : 91/92° (2).

Barcellini et Molacini ont confondu les deux isomères α et β. Le composé α a été préparé aussi par déshydrogénation de la 1-propyltétraline.

Le composé β a pour point d'ébullition : 274/275° (3).

Il a été obtenu par alcoylation de carbures aromatiques par des oléfines en présence d'acide phosphorique (4), ou en présence d'anhydride phosphorique (5).

Des tétraisopropylnaphtalènes ont été obtenus par alcoylation du naphtalène par du propène, sous l'influence d'acide fluor-

(1) Barcellini et Molacini. *Beilstein* V. 571.
(2) Roblin, Davidson, Bagert. *J. A. Chem. Soc.* 1935, 57, 151.
(3) Barcellini et Molacini.
(4) Ipatieff et ses collaborateurs. *Ind. Eng. Chem.* 1936, 28, 222.
(5) Molisher. *J. A. Chem. Soc.* 1935, 57, 882.

hydrique anhydre (1) en maintenant pendant 6 heures à 0/8° et 20 heures à 20°.

Les rendements sont excellents, puisque de 98%.

Condensation du Naphtalène et de l'alcool Propylique en présence d'acide sulfurique

Cette première condensation a été opérée suivant le principe adopté par les prédécesseurs. A savoir : tout l'acide dilué nécessaire est mis au début dans le ballon de réaction et ce n'est que peu à peu que l'on ajoute le mélange carbure-alcool.

Nous avons pris 64 gr. de naphtalène et 90 gr. d'alcool propylique (soit trois molécules d'alcool pour une de carbure). La solution sulfurique est composée de 120 cc. d'acide pur dilués par 40 cc. d'eau.

Le mélange est maintenu pendant l'opération à 82° ; à chaque addition du mélange alcool-carbure dans l'acide, la température a tendance à s'élever et l'on doit refroidir extérieurement.

L'addition du mélange a duré 2 heures 50 minutes ; la durée totale de l'opération est de 5 heures 10 minutes.

Au bout de ce temps, on arrête le chauffage et l'on ajoute de l'eau tout en refroidissant le ballon. Le tout est versé dans un décanteur et extrait à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau jusqu'à neutralité et séchée sur carbonate de potassium sec.

Après filtration, cette solution est distillée.

Après évaporation de l'éther, on obtient :

1° De 116 à 155° sous le vide de la trompe à eau : du naphtalène.

2° De 113 à 137° sous vide poussé : une huile légère que l'on purifie par redistillation : on obtient 15 gr. d'huile.

3° Il y a un résidu indistillable noirâtre.

L'huile légère obtenue a un aspect jaune pâle. Son poids moléculaire, par cryoscopie dans le benzène, est : 170-175. Le calcul indique : 170 pour le monopropylnaphtalène.

Si la réaction avait donné uniquement du monopropylnaphtalène, nous aurions dû en obtenir 85 gr. Le rendement a donc été de 17%.

Il est évident que dans cet essai la réaction n'a pas été assez poussée, et, il en sera tenu compte par la suite.

(1) Calcott, Tinker, Weinmayer. *J. A. Chem. Soc.* 1939, 61, 1010.

Les viscosités de ce monopropylnaphtalène sont :

η 20°5 = 9,24 cst. = 1°76 Engler.
η 35°0 = 4,59 cst. = 1°36 Engler.
η 50°0 = 3,14 cst. = 1°22 Engler.

L'index est incalculable.

L'analyse élémentaire donne :

Carbone trouvé	= 90,73%	Hydrogène trouvé	= 8,93%
Carbone théorique	= 91,76%	Hydrogène théorique	= 8,23%

Condensation du Naphtalène et du Bromure de Propyle en présence de chlorure d'aluminium

13 gr. de naphtalène sont dissous dans 100 gr. de bromure de propyle normal, c'est-à-dire dans la quantité théoriquement nécessaire pour obtenir le composé octosubstitué.

Dans ce mélange, on ajoute en agitant 2,2 gr. (soit 2%) de chlorure d'aluminium anhydre. La solution brunit dès cette addition. Le dégagement d'acide bromhydrique commence à froid, mais devient plus violent à chaud.

La réaction a été entretenue pendant une semaine ; son processus a été suivi par la réception de l'acide bromhydrique dégagé dans une solution de soude. Cette solution est capable d'absorber tout l'acide qui pourrait se dégager.

Les titres successifs de la soude sont :

4,00 normale au départ,
2,84 normale après 7 heures,
2,64 normale après 28 heures,
2,41 normale après 48 heures,
2,10 normale après 68 heures.
2,05 normale après 4 jours,
2,03 normale après 6 jours,
2,03 normale après 7 jours.

5/10 de molécule ont été neutralisés, correspondant à la fixation moyenne de 4 molécules, puisqu'il y a en présence 8 molécules de bromure de propyle pour 1 de naphtalène.

Le produit de la réaction est repris par l'éther, lavé à l'acide chlorhydrique dilué pour détruire le chlorure d'aluminium, puis lavé à l'eau jusqu'à neutralité. L'extrait éthéré est séché sur du chlorure de calcium sec.

L'éther est évaporé, puis le bromure de propyle qui n'a pas réagi.

Aucune fraction ne passe sous le vide de la trompe à eau.

Sous vide poussé de la trompe à mercure, nous trouvons les fractions suivantes :

1° De 122 à 132° : 2,5 gr. d'un produit huileux de poids moléculaire 240. C'est un mélange de di- et de tripropylnaphtalènes dont les poids moléculaires respectifs sont : 208 et 254.

2° De 132 à 143° : 13 gr. d'huile dont la redistillation a donné deux fractions :

a) De 132 à 140° : de l'huile de poids moléculaire 240, qui, à l'analyse élémentaire donne :

Carbone : 90,08% Hydrogène : 10,51%

Le calcul pour le tripropylnaphtalène donne :

Carbone : 89,75% Hydrogène : 10,24%

b) De 140 à 143° : de l'huile de poids moléculaire 252, donc du tripropylnaphtalène. Son analyse élémentaire donne :

Carbone : 88,75% Hydrogène : 10,65%

Ses densités par rapport à l'eau à 4° sont :

d 20° = 0,9296
d 50° = 0,9091
d 71° = 0,8948
d 90° = 0,8819

Températures	Viscosités en poises	Densités calculées
2°0	10,750	0,9415
9°7	5,010	0,9360
16°0	2,790	0,9320
25°6	1,277	0,9250
35°0	0,648	0,9190
50°0	0,280	0,9090
75°0	0,098	0,8920
98°2	0,048	0,8750

Index de viscosité = — 20.

3° De 143 à 154° : 4,5 gr. d'une huile de poids moléculaire 303 ; on calcule pour un tétrapropylnaphtalène 298.

De viscosités :

η 20°0 = 1002,3 cst. = 133°0 Engler.
η 53°3 = 87,6 cst. = 11°5 Engler.

Index de viscosité = — 30.

4° Un résidu indistillable de 5,5 gr.

Son poids moléculaire calculé est 450, pour l'octopropylnaphtalène 464.

BUTYLNAPHTALÈNES

Certains composés ont déjà été préparés.

Le 1-butylnaphtalène a été obtenu à partir de propyl α naphtylcétone par réduction avec du phosphore rouge, de l'iode et de l'eau. Son point d'ébullition est 281/283° (1).

Le 2-butylnaphtalène a été obtenu de la même manière à partir de propyle β naphtylcétone ; son point d'ébullition est 283/285°.

Des butyl-sec-naphtalènes ont été préparés en chauffant au bain marie pendant 5 heures du naphtalène, du métyl-éthylcarbinol, du chlorure d'aluminium anhydre, en milieu de ligroïne.

On a obtenu : 27,4% d'α butyl-sec.-naphtalène de point d'ébullition 105/113° sous 2 m/m. Sa densité est 0,9749. Il donne un picrate de point de fusion 76°.

Et 35,3% de dibutyl-sec.-naphtalène séparés en deux fractions sous 2 m/m.

a) Une fraction passant à 140/141° de densité à 20° = 0,9547.

b) Une deuxième fraction passant à 144/145° de densité à 20° = 0,9529 (2).

Le 1 tertiaire-butylnaphtalène a été obtenu par réaction d'α bromonaphtalène et de bromure de butyl tertiaire suivant Grignard ; son point d'ébullition est 278/287° (3).

L'action du chlorure de butyle tertiaire sur du naphtalène en milieu de tétrachlorure de carbone avec de l'acide fluorhydrique anhydre comme catalyseur a donné :

46% de monotertiaire butylnaphtalène.
8% de ditertiaire butylnaphtalène de point de fusion 148°.
28% d'un isomère de point de fusion 80/81° (4).

Ces deux ditertiaires butylnaphtalènes sont également décrits par Fieser et Price (5) qui leur a trouvé les caractéristiques suivantes :

Point de fusion : 146/147° donnant une quinone jaune, point de fusion 83,5/84°,5.
86/90° donnant un picrate orangé, point de fusion 155,5/156°,5.

(1) Barcellini et Molacini. *Beilstein V.* 572.
(2) *Chem. Abstr.*, 1937, 5780.
(3) *Spâth Monatshefte* 34. 2013.
(4) Simons et Ardier. *J. Am. Chem. Soc.* 1938, 2952.
(5) Fieser et Price. *J. Am. Chem. Soc.* 1936, 58, 1838.

Condensation du Naphtalène et du Bromure de butyle en présence de chlorure d'aluminium

13 gr. de naphtalène sont dissous dans 110 gr. de bromure de butyle, quantité théorique nécessaire pour obtenir le composé octosubstitué. 2,5 gr. de chlorure d'aluminium (soit 2%) sont ajoutés peu à peu à ce mélange. La réaction est beaucoup plus rapide qu'avec le bromure de propyle.

Le titrage de la soude donne :

4,00 normale au départ,
0,29 normale après 6 heures,
0,28 normale après 22 heures.
0,27 normale après 27 heures.
0,25 normale après 47 heures.

D'après la neutralisation de la soude par l'acide bromhydrique, sur 8/10 de molécules, 7,5/10 de molécules ont été neutralisés. La quantité d'acide bromhydrique dégagé correspond donc à presque 8 molécules pour une de naphtalène.

Après les traitements habituels, on obtient :

1° De 166 à 175° : 3 gr. d'huile.

2° De 175 à 190° : 22 gr. d'huile qui ont été redistillés sous vide poussé et distillent alors entre 190 et 198° à part un faible résidu. La cryoscopie dans le benzène indique le poids moléculaire de 281.

Le poids moléculaire calculé du tributylnaphtalène est : 296.

Les densités de cette fraction sont :

d 30° = 0,9072
d 50° = 0,8938
d 71° = 0,8798
d 90° = 0,8673

Températures	Viscosités en poises	Densités calculées
— 7°5	161,000	0,9325
+ 1°0	62,648	0,9268
+ 5°1	38,156	0,9239
11°2	20,625	0,9200
21°5	8,241	0,9131
35°2	2,740	0,9037
50°7	1,023	0,8934
70°2	0,375	0,8808
85°0	0,205	0,8703

Index de viscosité : + 52.

3° De 190 à 200° : 1 gr. d'huile.

4° Un résidu indistillable solide de 9 gr.

Son poids moléculaire est de 456,5 ; celui calculé de l'hexabutylnaphtalène est de 464.

Contrairement à l'indication donnée par la mesure des quantités d'acide bromhydrique dégagées, on ne trouve pas de produits de condensation supérieurs à l'hexabutylnaphtalène.

Le produit principal est le tributylnaphtalène.

Il faut donc en conclure que le chlorure d'aluminium anhydre agit sur le bromure de butyle normal en le scindant partiellement en acide bromhydrique et en butène qui se dégagent et sont perdus pour la réaction.

Condensation du Naphtalène et du Chlorure de butyle en présence de chlorure d'aluminium

19,2 gr. de naphtalène sont dissous dans 111 gr. de chlorure de butyle normal ; donc la quantité nécessaire pour pouvoir obtenir le composé octosubstitué ; on ajoute 2,6 gr. (soit 2%) de chlorure d'aluminium en poudre.

La réaction est beaucoup plus lente qu'avec le bromure puisqu'elle a demandé 6 jours.

La solution de soude de réception d'acide chlorhydrique donne les titres suivants :

5,728 N au départ.
5,235 N après 2 heures.
4,833 N après 17 heures.
3,580 N après 25 heures.
2,506 N après 89 heures.
2,349 N après 98 heures.
2,237 N après 122 heures
2,215 N après 144 heures.

Après les lavages habituels, la solution éthérée est fluorescente présentant par réflexion une forte coloration violette.

Après élimination de l'éther et de la fraction du chlorure de butyle qui n'a pas réagi, on obtient par distillation sous vide poussé :

1° De 158 à 165° : 15 gr. d'huile qui passe par redistillation entre 156 et 162° ; son poids moléculaire est : 318. (Calculé pour un tributylnaphtalène : 296).

Ses densités sont :

d 20° = 0,9140
d 50° = 0,8939
d 71° = 0,8797
d 90° = 0,8671

Températures	Viscosités en poises	Densités calculées
—9°5	260,470	0,9338
—0°4	85,628	0,9281
10°0	26,465	0,9207
19°7	9,964	0,9142
35°3	2,720	0,9035
50°6	0,976	0,8933
69°6	0,362	0,8813
84°1	0,205	0,8709

Index de viscosité : + 37.

2° De 165 à 172° : 18,5 gr. d'huile.

A la redistillation, on a ajouté le résidu de la distillation du 1° et on a obtenu une fraction : 168/180° sous vide poussé de poids moléculaire : 311. C'est donc toujours du tributylnaphtalène.

Ses densités sont :

d 20° = 0,9141
d 50° = 0,8939
d 71° = 0,8795

Températures	Viscosités en poises	Densités calculées
—8°0	214,080	0,9335
0°0	90,912	0,9280
+7°3	37,790	0,9230
+8°0	35,628	0,9225
18°1	13,914	0,9156
28°1	5,690	0,9088
35°7	3,106	0,9038
55°2	0,882	0,8901
70°7	0,397	0,8802
89°5	0,171	0,8665

Index de viscosité : + 39.

3° De 170 à 183° : 11,5 gr. d'huile.

Cette fraction est redistillée entre les limites de 193 à 198°, Le poids moléculaire trouvé est : 360. On calcule pour un tétrabutylnaphtalène le poids moléculaire théorique : 352.

Ses densités sont :

d 20° = 0,9138
d 50° = 0,8939
d 71° = 0,8796

Températures	Viscosités en poises	Densités calculées
—1°5	215,360	0,9285
+6°6	80,178	0,9230
15°9	33,045	0,9166
23°4	14,454	0,9116
35°3	4,957	0,9036
50°7	1,688	0,8934
70°2	0,570	0,8802
86°2	0,281	0,8694

Index de viscosité : + 38.

Indice d'Iode : 48,6.

4° De 200 à 220°, principalement vers 207° : 4,5 gr. d'huile qui redistillée donne une fraction : 198/218°. Son poids moléculaire trouvé est : 345. C'est encore du tétrabutylnaphtalène.

Ses densités sont :

d 20° = 0,9125
d 30° = 0,9064
d 50° = 0,8938
d 71° = 0,8795

Températures	Viscosités en poises	Densités calculées
10°6	127,870	0,9180
17°1	57,290	0,9141
24°5	26,670	0,9096
34°9	10,155	0,9030
50°1	3,133	0,8936
94°5	0,304	0,8662

Index de viscosités : + 35.

5° Il reste un résidu insignifiant.

Condensation : Naphtalène — Bromure d'isobutyle en présence de chlorure d'aluminium

19 gr. de naphtalène sont dissous dans 164,4 gr. de bromure d'isobutyle et on ajoute 3,5 gr. de chlorure d'aluminium en poudre.

La soude de réception neutralisée par l'acide bromhydrique dégagé donne les titres :

5,514 N au départ,
5,207 N après 18 heures
5,053 N après 65 heures.

La réaction comme on le voit, étant très lente, on ajoute à nouveau 3,5 gr. de chlorure d'aluminium (soit donc maintenant 4%) après 72 heures. La réaction est momentanément activée puisque les titres sont :

3,522 N après 90 heures,
3,267 N après 113 heures.

On arrête au bout de 115 heures. La quantité d'acide bromhydrique dégagé indiquerait ici une fixation moyenne de trois chaînes sur une molécule de naphtalène.

Après les traitements habituels, la distillation sous vide poussé donne :

1° De 118 à 134° : 14 gr. d'un solide cristallisé redistillé entre 133 et 135 °. La cryoscopie donne le poids moléculaire de 198 ; celui du monoisobutylnaphtalène égale 184.

Ses densités sont : d. 80° = 0,9055 d. 95° = 0,8947.

2° De 134 à 142°, surtout à 137° : 4 gr. 5 d'un solide cristallisé de poids moléculaire trouvé 206,2, donc encore du monoisobutylnaphtalène de viscosités cinématiques :

η 67° = 16,63 centistockes
η 68°,5 = 15,20 —
η 80° = 9,57 —
η 81° = 9,33 —
η 95°,5 = 5,735 —
η 116° = 3,526 —
η 119°,5 = 3,242 —
η 143° = 2,107 —

Index de viscosité = — 200.

3° De 140 à 162° principalement entre 153 et 156° : 5 gr. 5 d'huile de poids moléculaire 255 ; le calcul donne 240 pour un diisobutylnaphtalène.

Ses viscosités sont :

pour 38°,8 = 465,84 cst.
et pour 49° = 146,64 —

Soit encore un index de viscosité de — 200.

4° Un résidu de 10 gr. de poids moléculaire 393. Calculé pour le pentabutylnaphtalène : 408.

Condensation du naphtalène avec l'alcool isoamylique en présence d'acide sulfurique

La façon de procéder est la même que dans la condensation avec l'alcool propylique.

64 gr. de naphtalène sont dissous dans 88 gr. d'alcool isoamylique (deux molécules d'alcool pour une de naphtalène). On verse ce mélange peu à peu (l'addition a duré 2 heures 45 minutes) dans 220 cc. d'acide sulfurique pur porté à 85°. La durée totale de l'opération est de 3 heures 30 minutes. La seule différence qui existe avec la condensation à l'alcool propylique est qu'ici l'acide n'est pas dilué.

Après les traitements habituels d'extraction, nous obtenons à la distillation :

1° Sous le vide de la trompe à eau entre 85 et 196° : une fraction cristalline au début, puis de l'huile.

2° Sous le vide poussé de 122 à 230° des huiles de plus en plus visqueuses.

3° Un résidu charbonneux de 11 gr.

La première fraction est distillée pour éliminer le naphtalène qui n'a pas réagi, puis il reste 8 gr. d'huile claire passant à 170/185° sous le vide de la trompe à eau. Cette fraction est encore redistillée sur du carbonate de sodium anhydre. La cryoscopie donne les valeurs 197 et 203 ; le calcul indique 198 pour le monoisoamylnaphtalène.

Ses densités sont :

d 30° = 0,9571
d 50° = 0,9433
d 70° = 0,9303
d 90° = 0,9166

Températures	Viscosités en poises	Densités calculées
—9°8	1,500	0,9840
+0°7	0,563	0,9770
11°0	0,268	0,9699
21°3	0,144	0,9628
36°0	0,075	0,9527
50°2	0,046	0,9432
67°3	0,029	0,9318
80°8	0,022	0,9228

L'index de viscosité est incalculable.

L'analyse élémentaire donne :

Carbone trouvé	= 89,73%	Hydrogène trouvé	= 9,56%
Carbone théorique	= 90,91%	Hydrogène théorique	= 9,09%

La fraction 2° est redistillée en trois parties :

A) De 130 à 155° : 4,5 gr. d'huile qui peu à peu cristallise.

B) De 155 à 171° : 8 gr. d'huile plus épaisse qui par la suite est partiellement cristallisée. La cryoscopie lui donne les valeurs 256 et 263. Le calcul donne pour le diisoamylnaphtalène le poids moléculaire de 268.

C) De 171 à 208° : 2 gr. d'huile extrêmement visqueuse pour laquelle la cryoscopie donne le poids moléculaire de 281.

Ces huiles et cristaux sont donc des diisoamylnaphtalènes aux propriétés variables suivant la position des chaînes.

En comparant cette condensation à celle opérée avec l'alcool propylique, nous voyons que le rendement est supérieur puisque la condensation est plus poussée.

Cependant la proportion du résidu charbonneux est très forte. Pour le diminuer, il y a intérêt, comme nous allons le voir, à restreindre la durée de la réaction et la température.

D'autre part, nous avons des produits très variés. Ceci semble naturel puisqu'au début une quantité très faible de carbure et d'alcool se trouve en contact avec une quantité relativement très grande d'acide. Pour avoir des produits aussi homogènes que possible, il semble logique de penser que les trois éléments, carbure-alcool-acide, doivent se trouver en contact pendant un temps le plus égal possible. Chaque particule de carbure et d'alcool aura ainsi tendance à se comporter de la même façon.

Avant de comprendre ceci, nous sommes passés par un stade intermédiaire consistant à mettre dès le début dans le ballon le 1/3 de la quantité totale de chaque élément et à n'ajouter que peu à peu les 2/3 restants.

De ce fait, il y a eu plus d'homogénéité dans le produit obtenu, mais encore un résidu bien trop abondant. Nous allons voir que l'introduction d'un peu d'eau suffit à le rendre très faible.

Condensation du Naphtalène avec l'alcool octylique secondaire en présence d'acide sulfurique

43 gr. de naphtalène et 87 gr. d'alcool octylique sec. (deux molécules d'alcool pour une de naphtalène) sont mis directement dans un ballon. Le mélange est porté à 70° pour assurer la dissolution. A ce moment, on ajoute 10 cc. d'acide sulfurique

dilué composé de 8 cc. d'acide pur et de 2 cc. d'eau. L'agitation est assurée dès le début. Après dix minutes, on laisse écouler lentement, en refroidissant extérieurement le ballon, 90 cc. d'acide sulfurique pur. Cette addition dure 20 minutes.

On maintient alors le ballon à 80° pendant 2 heures en faisant tourner continuellement l'agitateur.

Après l'extraction habituelle, nous obtenons en distillant sous le vide de la trompe à eau :

1° De 184 à 230° (particulièrement de 205 à 215°) : 17 gr. d'huile dont la cryoscopie dans le benzène donne le poids moléculaire 235. Le calcul indique 240 pour le monooctynaphtalène.

Cette fraction est redistillée sur du carbonate de sodium anhydre.

Ses densités sont :

d 30° = 0,9346
d 50° = 0,9209
d 70° = 0,9066
d 90° = 0,8931

Températures	Viscosités en poises	Densités calculées
—22°0	7,1192	0,9705
—8°6	1,6980	0,9615
—0°6	0,8749	0,9558
+9°0	0,4478	0,9492
16°0	0,2863	0,9443
24°4	0,1829	0,9385
36°2	0,1061	0,9303
50°0	0,0635	0,9207
69°4	0,0363	0,9071
81°6	0,0276	0,8985

L'index est incalculable.

L'analyse élémentaire donne :

Carbone trouvé = 88,04% Hydrogène trouvé = 10,40%
Carbone théorique = 90,00% Hydrogène théorique = 10,00%

Ce produit n'est pas pur : il distille en même temps des non saturés, puisque l'indice d'iode est de 30.

Nous avons bromé pour tenter de séparer par distillation les impuretés bromées. Ce moyen n'est cependant pas efficace, car des réactions secondaires ont lieu et l'indice d'iode ne varie sensiblement pas.

2° De 230 à 265° : une fraction intermédiaire, sans palier de distillation, de 25 gr. d'huile dont le poids moléculaire trouvé est : 269 indiquant un mélange de mono- et dioctylnaphtalène.

3° De 265 à 310° : 14 gr. d'huile de poids moléculaire trouvé : 340, alors que le poids moléculaire théorique du dioctylnaphtalène est 352.

4° Il reste un résldu noirâtre très faible.

CONDENSATION DU NAPHTALÈNE AVEC LE DICHLORÉTHANE

par la méthode de Friedel et Crafts (1)

128 gr. de naphtalène (une molécule) et 99 gr. de dichloréthane (une molécule) sont chauffés à l'ébullition pendant 27 heures en présence de 5 gr. (soit 2%) de chlorure d'aluminium anhydre.

La distillation après extraction et lavage donne :

1° $<$90° 30 gr. de dichloréthane.

2° 90° à 210° 1 gr. de produits liquides.

3° 212° à 215° 68 gr. de naphtalène.

4° 220° à 300° traces de produits solides.

5° Sous 15 m/m 170° à 270° : 3 gr. de produit solide jaune.

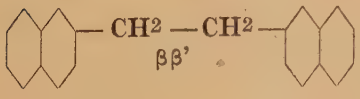
6° Sous vide poussé de 250° à 270° : 8 gr. d'un produit jaune-rouge.

7° Le résidu est un produit rouge foncé pesant 22 gr.

La fraction 170/270° sous 15 mm. est recristallisée dans l'alcool et donne le point de fusion de 158/164°. Les cristaux sont facilement solubles dans le benzène.

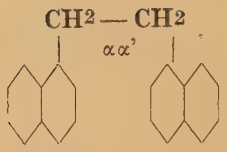
La cryoscopie dans le benzène donne le poids moléculaire de 180.

Cette fraction est vraisemblablement identique à la fraction 250/270° sous vide cathodique car cette dernière recristallisée, d'abord dans du benzène, puis dans un mélange benzène-alcool, se présente en cristaux jaunes de point de fusion 164/165°. Le poids moléculaire trouvé est 244. Nous sommes en présence de dinaphtyléthane dont il y a trois isomères possibles.

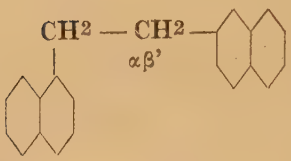


de point de fusion : 253°, très peu soluble dans l'alcool, même à l'ébullition ; plus facilement soluble dans le benzène chaud.

(1) MM. Hugel et Tcherkézoff, 1941.



de point de fusion : 160°, très facilement soluble dans le benzène, peu soluble dans l'alcool. Il cristallise en plaques jaune-verdâtre.



Le troisième isomère n'est pas encore connu.

D'après les solubilités, et le point de fusion, nous sommes surtout en présence de l'isomère $\alpha - \alpha'$.

Ses viscosités sont :

η 132° = 4,80 cst. = 1,38° Engler.
η 171° = 2,30 cst. = 1,15° Engler.
η 210° = 1,55 cst. = 1,07° Engler.

Le résidu a un poids moléculaire de 416 d'après la méthode de Rast.

Ses viscosités sont :

η 132° = 700 cst. = 86,0° Engler.
η 160° = 90 cst. = 11,9° Engler.
η 212° = 16 cst. = 2,1° Engler.

Par dissolution dans de l'alcool amylique, on peut séparer du résidu un produit noirâtre ; par dissolution dans le benzène, on obtient un produit jaune cristallin, très peu soluble, de point de fusion 318/320° après sublimation.

Ce qui reste encore dans le benzène constitue, après évaporation du solvant, une masse rouge vitreuse. Son poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène est de 345 ; pour l'octoéthylnaphtalène le calcul donne : 365. Son indice nD = 1,6372.

C'est vraisemblablement de l'octoéthylnaphtalène.

On peut expliquer sa formation en admettant que le dichloréthane a perdu d'abord une molécule de gaz chlorhydrique, sous l'influence du chlorure d'aluminium ; et, que le chlorure de vinyle : $CH^2 = CHCl$ résultant, s'étant fixé sur le naphtalène, a eu sa double liaison hydrogénée, toujours sous l'action du chlorure d'aluminium. Ce n'est pas la première fois que l'on constate l'action hydrogénante du chlorure d'aluminium au cours de la réaction de Friedel et Crafts. Krânzlein (1) signale

(1) *Das Aluminiumchlorid in der organischen Chemie*, 1932, p. 83.

que le chlorure d'allyle réagissant sur le benzène, en présence de zinc, donne du diphénylpropane-1,2 et du propyl-n-benzène. Nenitzescu et Isacescu (1), ont constaté la formation de 9-10 diéthylanthracène à partir du benzène et du chlorure d'allyle en présence de chlorure ferrique et de chlorure d'aluminium.

Condensation du Naphtalène et du dibromopentane-1,5 en présence de chlorure d'aluminium

19,2 gr. de naphtalène sont dissous dans 34,5 gr. de dibromopentane (soit donc une molécule pour une molécule) et on ajoute 1,5 gr. de chlorure d'aluminium en poudre.

On maintient à ébullition pendant 53 heures.

Le traitement des produits réactionnels montre qu'il n'y a pas eu de réaction.

On a refait un deuxième essai en partant de 22 gr. de naphtalène et de 39 gr. de dibromopentane, en présence de 1,2 gr. de chlorure d'aluminium (fraîchement préparé et activé).

Après 7 heures 30 minutes d'ébullition, on décompose à l'eau acidulée.

La distillation sous vide poussé donne :

1° De 175 à 270° : 6,7 gr. d'huile fluorescente orangée de viscosités :

η 50°0 = 1638,0 cst. = 218° Engler.
η 90°5 = 31,2 cst. = 4°2 Engler.

Index de viscosité : — 200.

2° Il reste 18 gr. d'un résidu amorphe fondant à 125° de viscosités :

η 144° = 9695,0 cst. = 1275° Engler.
η 164° = 1226,0 cst. = 162° Engler.

Index de viscosité : — 160.

La cryoscopie lui donne un poids moléculaire de 507 et 561.

Son indice de réfraction = 1,634.

La réaction a conduit à des produits complexes ne permettant pas de se faire une idée de leur composition structurale.

On entend par « chlorure d'aluminium activé », du chlorure d'aluminium distillé dans un courant d'acide chlorhydrique gazeux et sec.

Condensation du Naphtalène avec le dichloroctane-1,2 en présence de chlorure d'aluminium (2)

Le dichloroctane-1,2 a été préparé par saturation d'α-octène avec du chlore à — 70° dans l'obscurité. Il distille sous vide poussé entre 85 et 110° (n_D = 1,4550).

(1) *B.* 66, 110, 1938.
(2) MM. Hugel et Tcherkezoff.

Pour 50 gr. de dichloroctane, on prend 35 gr. de naphtalène (0,3 molécule d'halogénure pour 0,25 molécule de carbure) et 2 gr. de chlorure d'aluminium fraîchement préparé. On chauffe 8 heures à douce ébullition. Le naphtalène disparaît et le liquide prend une forte fluorescence verte. Après cessation du dégagement d'acide chlorhydrique, on lave à l'acide chlorhydrique dilué, et reprend par l'éther.

La distillation sous 15 mm. donne :

1° De 95 à 150° : 11 gr. de naphtalène.

2° De 150 à 200° : 2 gr. d'un mélange liquide-solide.

3° De 200 à 250° : (particulièrement entre 203 et 220°) on recueille 19 gr. d'un liquide à forte fluorescence violette. Son poids moléculaire trouvé est : 220 (celui calculé d'un octylènenaphtalène est 238).

Son indice de réfraction est : $n_D = 1,5820$.

Ses viscosités :

η 20° = 103,0 cst. = 13°5 Engler.
η 50° = 17,1 cst. = 2°5 Engler.

Index de viscosité : — 180.

Son indice d'iode trouvé est de 102, alors que le calcul indique 106 pour une double liaison. On peut considérer cette fraction comme étant de l'octylènenaphtalène : respectivement un mélange d'isomères possibles suivant les formules ci-dessous :

L'endroit de la fixation du noyau naphtalénique à la chaîne en C^8 est indéterminé. Celle-ci peut avoir lieu sur n'importe quel atome de carbone. Il en est de même pour l'endroit de la double liaison. Au cours de la réaction, il y a donc départ d'une molécule d'acide chlorhydrique et la chaîne a été reliée au noyau naphtalénique par l'intermédiaire de l'autre atome de chlore.

A cause de l'élimination des éléments de l'acide chlorhydrique, élimination qui peut être suivie d'une fixation et d'une réélimination dans un autre sens, la position de la double liaison n'est plus déterminée. Il en est de même d'ailleurs de l'endroit de la fixation sur le noyau naphtalénique.

Sous vide poussé, on a recueilli :

1° De 180 à 200° : 6 gr. d'huile légère fluorescente d'indice $n_D = 1,5884$.

2° De 200 à 230° : 14 gr. d'une huile à fluorescence verte, d'indice : $n_D = 1,5919$ et de poids moléculaire 320. Le calcul pour un dioctylènenaphtalène donne : 348.

Son indice d'iode est : 154.

La non saturation indique la présence de deux doubles liaisons dans la molécule. Nous sommes donc vraisemblablement en présence d'un dioctylènenaphtalène :

Ses viscosités sont :

η 50° = 740,0 cst. = 96°0 Engler.
η 95° = 38,5 cst. = 5°1 Engler.

Index de viscosité = — 40.

3° De 230 à 300° : 6 gr. d'une huile rouge très visqueuse solide à froid $n_D = 1,606$, de poids moléculaire 410. (Calculé pour un octylènedinaphtyle).

Ses viscosités sont :

η 78°5 = 1419 cst. = 187° Engler.
η 95°5 = 303 cst. = 40° Engler.

Indice de viscosité : — 130.

Cette fraction renferme donc des dinaphtyloctènes ce qui est confirmé par le fléchissement de l'index de viscosité.

4° Il reste 4 gr. de résidu rouge solide de poids moléculaire 580.

Essai de condensation de l'α benzylnaphtalène avec le dichloréthane en présence de chlorure d'aluminium

22 gr. de monobenzylnaphtalène, 4,5 gr. de dichloréthane (deux molécules du premier pour une du second) sont mélangés avec 0,4 gr. de chlorure d'aluminium en présence de 10 gr. de nitrobenzène remplissant le rôle de solvant. On maintient d'abord à température ambiante, puis porte à 60° pendant 8 heures. Comme il n'y a pas de réaction, on ajoute encore 2% (soit 0,5 gr.) de chlorure d'aluminium et porte à l'ébullition pendant deux jours.

Le produit de l'opération, après élimination du nitrobenzène est distillé dans le vide poussé. Il passe 20 gr. de monobenzylnaphtalène : il n'y a donc pas eu de condensation.

Condensation de l'α benzylnaphtalène et du dibromopentane-1,5 en présence de chlorure d'aluminium

21,8 gr. de α benzylnaphtalène et 23 gr. de dibromopentane (une molécule pour une molécule), auxquels on ajoute 1 gr. de chlorure d'aluminium sont chauffés à 60° pendant 8 heures et ensuite à l'ébullition pendant 9 heures. A la fin de la réaction, on recueille seulement 21,7 gr. de produits solubles dans l'éther.

La distillation sous vide poussé donne :

1° Jusqu'à 230° : 7,7 gr. d'α benzylnaphtalène. La cryoscopie donne le poids moléculaire : 214 (le calcul donne : 218).

2° Le résidu est une huile très épaisse de poids moléculaire 464 ; dont les viscosités sont :

η 100° = 13200 cst. = 1750° Engler.
η 150° = 208 cst. = 27° Engler.

Dans cette réaction, il n'est pas possible de se faire une idée des substances obtenues. Voici, comparativement, les viscosités du benzylnaphtalène :

η 50°0 = 10,67 cst. = 1,85 Engler.
η 71°0 = 6,78 cst. = 1,46 Engler.
η 98°5 = 2,96 cst. = 1,22 Engler.

Index de viscosité : — 20.

L'opposition qui existe entre cette faible viscosité et la viscosité énorme du résidu, permet d'apprécier la complexité des substances réactionnelles et les difficultés qui s'opposeraient à la détermination de leurs structures.

Essai de condensation de l'α-α' dibenzylnaphtalène avec le dichloréthane

15 gr. de dibenzylnaphtalène, 4,4 gr. de dichloréthane, 0,3 gr. de chlorure d'aluminium avec 20 centimètres cubes de nitrobenzène comme solvant sont traités comme dans les opérations précédentes.

Après distillation du nitrobenzène, on recueille par fractionnement dans le vide cathodique : exclusivement du dibenzylnaphtalène inaltéré.

Il n'y a donc pas eu de condensation.

Essai de condensation de l'α-α' dibenzylnaphtalène avec le dibromopentane

13 gr. de dibenzylnaphtalène, 9 gr. 7 de dibromopentane, 0 gr. 4 de chlorure d'aluminium avec 10 centimètres cubes de nitrobenzène comme solvant sont maintenus deux jours à l'ébullition légère.

Cette fois encore la distillation nous montre qu'il n'y a pas eu de condensation.

Condensation de la Tétraline avec l'alcool isoamylique en présence d'acide sulfurique

66 gr. de tétraline sont mélangés à 88 gr. d'alcool isoamylique (deux molécules d'alcool pour une de carbure). On ajoute 8 cc. d'acide, plus 2 cc. d'eau et maintient 10 minutes à 70°. Puis on ajoute en 15 minutes 150 cc. d'acide sulfurique pur. La température est maintenue à 75° ; mais la réaction est assez fortement exothermique, car sans chauffage on atteint 82°, on refroidit à 70° et maintient à cette température pendant 2 heures après la fin de l'addition d'acide.

Après avoir éliminé les solvants, l'alcool et la tétraline non entrés en réaction, la distillation sous vide poussé donne :

1° De 115 à 135° (surtout 130°) : 25 gr. d'une huile légère qui donne comme poids moléculaire par la cryoscopie : 206. (Or, la monoisoamyltétraline a pour poids moléculaire : 202.

Ses viscosités cinématiques sont :

η 20°1 = 37,0 cst. = 4°9 Engler.
η 49°9 = 8,5 cst. = 1°7 Engler.

Ses densités sont :

d 20° = 0,9426
d 35° = 0,9320
d 50° = 0,9216
d 70° = 0,9066
d 90° = 0,8934

Son index est incalulable.

2° De 135 à 188° (surtout 170°) : 8 gr. d'huile visqueuse de poids moléculaire = 279 (le diisoamyltétraline = 272).

3° De 188 à 210° (surtout 200-205°) : 9 gr. d'huile épaisse de poids moléculaire 342 (le triisoamyltétraline a pour poids moléculaire : 342).

Ses viscosités cinématiques sont :

η 50°00 = 14000 cst. = 1842° Engler.
η 80°05 = 321 cst. = 42° Engler.

L'index est incalculable.

Ses densités sont :

d 50° = 0,9916
d 71° = 0,9776
d 90° = 0,9650

4° Un résidu de 8 gr. de produit solide très épais de poids moléculaire 404 ; celui du tétraisoamyltétraline = 412.

DÉRIVÉS DU DIPHÉNYLE

Peu nombreux sont ceux qui sont cités dans la littérature. Nous relevons cependant :

1° On obtient le propyl ou respectivement l'isopropyldiphényle en faisant agir le diphényle, de préférence fondu, avec un agent tel que le propylène ou les chlorures de propyle (ou d'isopropyle) en présence de chlorure d'aluminium (1).

2° Le 4-tertiaire-butyldiphényle : le produit de la réaction du diphényle avec le diméthyl 1, triméthyl 3-propane donne par distillation sous pression réduite, en majeure partie une fraction qui boue sous 2 m/m à 122-125°, ayant comme indice de réfraction nD à 20° = 1,5757. Elle se solidifie à — 30° et on obtient par cristallisation à basse température 27% de para-tertiaire-butyldiphényle fondant à 53°,1 (2).

Condensation du Diphényle avec le Bromure de propyle en présence de chlorure d'aluminium

16 gr. de diphényle sont dissous dans 120 gr. de bromure de propyle (soit dix molécules de bromure pour une de diphényle) ; on ajoute 2,5 gr. (soit 2%) de chlorure d'aluminium anhydre en poudre.

L'acide bromhydrique dégagé est recueilli dans une solution de 200 cc. de soude titrant :

4,877 N au départ.
4,385 N après 6 heures.
3,177 N après 27 heures.
2,874 N après 48 heures.
2,685 N après 94 heures.

(1) S. Dupont de Nemours. *Brit. P.*, 497, 284. Décembre 15-1938.
(2) Grosse et Ipatieff. *J. Org. Chem.*, 3, 448, 55, 1938.

On peut estimer d'après le dégagement d'acide bromhydrique qu'il y a eu près de cinq molécules de bromure qui ont réagi ; donc, en moyenne, il y aurait quatre ou cinq chaînes fixées.

La solution éthérée, après évaporation du solvant, donne sous le vide poussé :

1° De 147 à 155° (surtout vers 150°) : 16,7 gr. d'huile qui passe à la redistillation de 164 à 170°. La cryoscopie lui donne le poids moléculaire de : 271 ; le calcul indique 280 pour le tripropyldiphényle.

Ses densités sont :

d 30° = 0,9247
d 50° = 0,9102
d 70° = 0,8961
d 90° = 0,8825

Températures	Viscosités en poises	Densités calculées
—6°0	193,720	0,9505
+0°1	76,823	0,9461
10°3	18,561	0,9388
20°3	5,579	0,9315
26°0	3,132	0,9275
33°5	1,630	0,9222
40°0	0,976	0,9176
50°3	0,496	0,9101
60°9	0,275	0,9027
70°0	0,179	0,8961
85°3	0,100	0,8851

Index de viscosité : — 100.

2° De 155 à 165° : 8,5 gr. d'huile redistillée entre 170 et 171°, dont la cryoscopie dans le benzène donne le poids moléculaire de 285,8. Le calcul nous indique que le tripropyldiphényle a pour valeur 280.

Ses densités sont :

d 30° = 0,9394
d 50° = 0,9159
d 70° = 0,9016
d 90° = 0,8879

Températures	Viscosités en poises	Densités calculées
+7°7	95,442	0,9457
16°9	23,538	0,9391
25°2	9,601	0,9358
33°5	4,024	0,9274
40°4	2,195	0,9225
51°4	0,975	0,9148
60°0	0,567	0,9087
70°7	0,313	0,9012
85°6	0,162	0,8909

Index de viscosité : — 100.

3° De 165 à 205° (surtout de 195 à 201°) : 2,2 gr. d'huile visqueuse de poids moléculaire : 344 (un mélange de tétra et de pentapropyldiphényle).

De viscosités cinématiques :

η 75°5 = 59,94 cst. = 7°82 Engler.
η 110°0 = 13,81 cst. = 2°21 Engler.

Index de viscosité : — 80.

4° De 205 à 245° : 1,2 gr. d'huile de poids moléculaire 350 que l'on peut considérer comme du pentapropyldiphényle pour lequel le calcul donne 364.

5° Un faible résidu de 0,5 gr. de poids moléculaire 484, chiffre voisin du calcul de l'octopropyldiphényle qui donne : 490.

Condensation du Diphényle avec le Chlorure de butyle en présence de chlorure d'aluminium

17 gr. de diphényle sont dissous dans 111 gr. de chlorure de butyle normal (soit dix molécules de chlorure pour une de carbure) ; à cette solution, on ajoute, en agitant, 2,5 gr. de chlorure d'aluminium en poudre.

Le dégagement d'acide chlorhydrique est très violent au début. Il est tel que la soude de réception s'échauffe même à plus de 50°.

Les titres de la soude sont :

5,795 N au départ.
3,714 N après 3 heures.
2,506 N après 22 heures.
2,327 N après 41 heures.
2,237 N après 65 heures.

D'après le dégagement, environ 6/10 du chlorure de butyle auraient réagi ; c'est-à-dire qu'en moyenne six chaînes auraient été fixées sur une molécule de carbure.

La distillation sous vide poussé donne :

1° De 180 à 192° (surtout de 185 à 188°) : 25,5 gr. d'huile visqueuse. La redistillation donne une huile claire de 165 à 168° dont la cryoscopie dans le benzène donne le poids moléculaire : 363 (or, celui, calculé, du tétrabutyldiphényle est : 378).

Ses densités sont :

d 20° = 0,9025
d 50° = 0,8794
d 71° = 0,8646
d 90° = 0,8518

Températures	Viscosités en poises	Densités calculées
14°5	142,960	0,9058
19°9	72,284	0,9022
25°6	35,908	0,8978
31°8	18,222	0,8935
40°0	8,329	0,8874
50°1	3,557	0,8800
59°9	1,740	0,8731
72°0	0,825	0,8643
85°5	0,408	0,8545

Index de viscosité : — 15.

Indice d'Iode : 7,3

2° De 190 à 210° : 13 gr. d'huile épaisse qui est redistillée avec le résidu du 1° en donnant une fraction 167/170°. La cryoscopie dans le benzène nous en donne le poids moléculaire : 365 ; donc encore un tétrabutyldiphényle.

Ses densités sont :

d 20° = 0,9087
d 50° = 0,8866
d 71° = 0,8724

Températures	Viscosités en poises	Densités calculées
20°2	201,830	0,9084
27°2	78,276	0,9033
33°2	37,295	0,8988
40°1	17,633	0,8938
49°8	7,184	0,8866
58°8	3,473	0,8804
69°4	1,657	0,8727
85°0	0,672	0,8612

Index de viscosité : — 25.

3° De 210 à 233° : 5,5 gr. d'huile épaisse, redistillée avec le résidu du 2° entre 183 et 195°. Le poids moléculaire trouvé est : 413 ; or, le calcul indique 434 pour le pentabutyldiphényle.

Ses densités sont :

d 20° = 0,9204
d 30° = 0,9149
d 50° = 0,9016
d 71° = 0,8876

Températures	Viscosités en poises	Densités calculées
30°9	309,100	0,9142
35°4	156,330	0,9113
41°9	65,793	0,9069
50°6	25,534	0,9011
60°5	9,597	0,8945
70°5	4,219	0,8879
82°3	1,891	0,8800
95°4	0,855	0,8715

Index de viscosité : — 50.

4° Un résidu de 3,5 gr. de poids moléculaire 590,5 ; or, l'octobutyldiphényle a pour poids moléculaire : 602.

Condensation du Diphényle avec le Chlorure d'isobutyle en présence de chlorure d'aluminium

15,4 gr. de diphényle sont dissous dans 92,5 gr. de chlorure d'isobutyle (dix molécules de chlorure pour une de carbure) ; on ajoute 2 gr. de chlorure d'aluminium.

L'acide chlorhydrique recueilli dans une solution de soude, qui titre au départ : 4,721 N, est de faible dégagement ; aussi, ajoute-t-on à nouveau 2 gr. de chlorure d'aluminium.

Le titre est tombé à 4,519 N après 22 heures.

On ajoute une troisième fois de gr. de chlorure d'aluminium (soit en tout : 6%).

La solution soude titre alors :

4,094 N après 46 heures.
3,948 N après 70 heures.
3,940 N après 94 heures.

Nous avions mis en présence dix molécules de chlorure pour une de carbure ; or, d'après le dégagement d'acide chlorhydrique, on peut voir que c'est à peine deux molécules qu'il y a eu en moyenne de fixées sur le carbure.

La distillation sous vide poussé donne :

1° De 75 à 145° : 8 gr. d'un composé cristallisé qui n'est autre que du diphényle inaltéré.

2° De 145 à 162° : 4 gr. d'huile légère de poids moléculaire : 241, soit un mélange de mono et de diisobutyldiphényle dont les poids moléculaires respectifs sont : 210 et 266.

3° De 162 à 188° : 4 gr. d'huile de poids moléculaire : 297, donc un mélange de di et de triisobutyldiphényle dont le poids moléculaire est : 322.

Ses viscosités cinématiques sont :

η 102°5 = 12,58 cst. = 2°07 Engler.
η 126°0 = 6,37 cst. = 1°51 Engler.

Index de viscosité : — 10.

4° Il reste un faible résidu noirâtre.

Condensation du diphényle avec l'alcool isoamylique en présence d'acide sulfurique

On part de 10 gr. de diphényle mélangé à 12 gr. d'alcool isoamylique. On ajoute 5 cc. d'acide sulfurique et 1 cc. d'eau, puis 45 cc. d'acide sulfurique pur.

On maintient à 80° pendant 2 heures.

La distillation donne :

1° Sous le vide de la trompe à eau de 180 à 220° : 5 gr. d'huile peu visqueuse qui a pour poids moléculaire : 191. Celui du monoisoamyldiphényle est de 214.

2° Sous vide cathodique de 160 à 200° : 4,5 gr. d'huile visqueuse qui correspond par son poids moléculaire de 267 au diisoamyldiphényle pour lequel le calcul donne : 284.

COMPOSÉS DU PHÉNANTHRÈNE

Parmi les composés connus du phénanthrène, nous trouvons dans la littérature :

1° Le 1-butylphénanthrène (1) obtenu avec un rendement de 56% par l'action du bisulfite de potassium sur le 1-butyl 1-hydroxy 1, 2, 3, 4-tétrahydrophénanthrène.

Il fond à 42°, et donne un picrate de point de fusion : 99/99°5.

2° Les 2 et 3 tertiaires butylphénanthrènes.

On chauffe avec de la potasse l'anhydride de l'acide 6-tertiaire-butyl-1, 4, 9, 10, 11, 12-hexanhydrophénanthrène-11, 12-dicarboxylique, puis avec du sélénium ; on obtient le 3-tertiaire-butylphénanthrène fondant à 54/55° (2).

Il a une légère fluorescence bleue et donne un picrate orangé fondant à 155,5/156°,5.

Le 2-tertiaire-butylphénanthrène fond à 99,5/100°.

Il présente une fluorescence violette ; il donne un picrate orangé de point de fusion : 130/131°.

Condensation du Phénanthrène avec le chlorure de butyle en présence de chlorure d'aluminium

18 gr. de phénanthrène sont dissous dans 94 gr. de chlorure de butyle (soit dix molécules de chlorure pour une de carbure). On ajoute 2,2 gr. de chlorure d'aluminium en poudre.

L'acide chlorhydrique qui se dégage au cours de la réaction est recueilli dans une solution de 200 cc. de soude qui titre :

4,900 N au départ.
3,982 N après 7 heures.
3,760 N après 25 heures.
2,731 N après 76 heures.
2,260 N après 94 heures.
2,036 N après 120 heures.
1,946 N après 145 heures.

(1) Bachmann et Wills. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 627, 4 (1938).
(2) Fieser et Price, *J. Am. Chem. Soc.* 1838-43, 58 (1936).

Le dégagement d'acide chlorhydrique est violent au début, même en refroidissant le ballon.

Ce dégagement correspond à environ six molécules de gaz par rapport à une de carbure et laisse présumer une fixation moyenne de 6 chaînes.

On a arrêté au bout des 145 heures quoique le dégagement d'acide chlorhydrique ne fut pas terminé.

La solution éthérée a une forte coloration vert foncé.

La distillation sous vide poussé donne :

1° De 210 à 232° (redistillée entre 213 et 226°) : 28 gr. d'huile très visqueuse de poids moléculaire trouvé : 420 (comptée pour un tétrabutylphénanthrène : 402).

Ses densités sont :

d 30° = 0,9379
d 50°.= 0,9251
d 71° = 0,9115
d 90° = 0,8996

Températures	Viscosités en poises	Densités calculées
29°9	297,580	0,9379
36°0	128,690	0,9339
46°3	50,959	0,9273
55°1	17,798	0,9217
70°5	5,184	0,9118
81°8	2,509	0,9046
90°1	1,513	0,8993

Index de viscosité : — 150.

Indice d'Iode : 23.

2° De 232 à 250° (surtout de 246 à 248°) : 7 gr. d'huile très visqueuse de poids moléculaire 464. Le calcul donne 458 pour le pentabutylphénanthrène.

Ses viscosités cinématiques sont :

η 50°2 = 5738 cst. = 360° Engler.
η 70°5 = 568 cst. = 75° Engler.

Index de viscosité : + 66.

3° Un résidu solide à froid, pesant 9 gr. de poids moléculaire 510 ; donc vraisemblablement de l'hexabutylphénanthrène pour lequel le calcul donne la valeur 514.

Ses viscosités cinématiques sont :

η 110°5 = 3139 cst. = 415° Engler.
η 147°3 = 305 cst. = 40° Engler.

Index de viscosité : + 50.

Condensation du Phénanthrène avec l'alcool isoamylique en présence d'acide sulfurique

50 gr. de phénanthrène sont mélangés à 50 gr. d'alcool isoamylique (soit une molécule de carbure pour deux molécules d'alcool). Au début on ajoute 4 cc. d'acide sulfurique et un cc. d'eau, puis ensuite 30 cc. d'acide pur.

On maintient à 80° pendant deux heures quinze minutes.

La distillation donne :

1° De 100° à 200° sous le vide de la trompe à eau : un mélange de carbure et d'alcool n'ayant pas réagi.

2° De 170° à 235° sous vide poussé : 26,5 gr. d'huile qui redistillée donne :

A) De 170 à 205° (avec un palier à 195°) : 20 gr. d'huile de poids moléculaire 265 ; le calcul indique 248 pour le monoisoamylphénanthrène.

L'analyse élémentaire donne :

Carbone trouvé	: 90,40%	Hydrogène trouvé	9,20%
Carbone théorique	: 91,93%	Hydrogène théorique	: 8,06%

B) De 205 à 235° : 6,5 gr. d'huile très visqueuse de poids moléculaire 301, soit du diisoamylphénanthrène pour lequel le calcul donne : 318.

Le rendement est mauvais par suite de la forte sulfonation qui s'est produite pendant l'opération.

Nous voyons que la méthode de condensation à l'acide sulfurique donne des produits moins élevés que celle au chlorure d'aluminium.

COMPOSÉS DE L'ANTHRACÈNE

CONDENSATIONS AVEC LES DIHALOGÉNURES PAR LA MÉTHODE DE FRIEDEL et CRAFTS

Condensation de l'Anthracène avec le Dichloréthane en présence de chlorure d'aluminium

Nous avons employé ici du chlorure d'aluminium préparé.

On maintient 10 jours, à douce ébullition, un mélange de 10 gr. d'anthracène et de 5,5 gr. de dichloréthane (soit une molécule de carbure pour une d'halogénure).

Après avoir recueilli le produit de condensation dans l'éther et effectué les traitements secondaires habituels, on filtre la solution éthérée sur un bûchner, puis distille.

La distillation sous le vide de la trompe à eau entre 140 et 185° donne de l'anthracène inaltéré (point de fusion : 208°).

Puis entre 180 et 270°, on obtient une huile fluorescente de poids moléculaire : 260.

Il y a un résidu noir.

Condensation de l'Anthracène avec le Dibromopentane-1,5 en présence de chlorure d'aluminium

26,7 gr. d'anthracène sont dissous dans 34,5 gr. de dibromopentane (soit une molécule de carbure pour une de dihalogénure) et on ajoute 1,2 gr.(soit 2%) de chlorure d'aluminium.

Au bout de 10 heures d'ébullition légère, on arrête la réaction. Après les traitements habituels, la solution éthérée ne laisse qu'une masse charbonneuse.

Un autre essai effectué en diminuant la quantité de chlorure d'aluminium et en augmentant la durée de contact ne donne pas non plus de condensation.

Condensation de l'Anthracène avec le Dichloroctane en présence de chlorure d'aluminium

On mélange 38,4 gr. d'anthracène avec 55 gr. de dichloroctane (soit 1 molécule d'anthracène pour 1,5 molécule de dichloroctane) et 1,2 gr. (soit 2%) de chlorure d'aluminium.

Pour faciliter la dissolution de l'anthracène, on ajoute comme solvant 40 cc. de sulfure de carbone.

L'acide chlorhydrique dégagé pendant l'opération abaisse le titre de 270 cc. de solution de soude de 2,209 N à 1,71 N en l'espace de trois jours.

Ceci nous indique qu'il y a eu seulement 4,2 gr. d'acide chlorhydrique dégagé, alors que si la réaction avait été complète il y en aurait eu 21,9 gr.

Ce résultat se retrouve à la distillation, où, malgré les pertes on recueille :

1° Sous vide de la trompe à eau de 87 à 160° : 18 gr. de dichloroctane.

2° Sous vide de la trompe à eau de 90 à 163° : du dichloroctane et de l'anthracène.

3° Sous vide poussé de 80 à 180° : de l'anthracène et seulement quelques gouttes d'huile qui passent à 160°.

4° Un résidu de 14 gr.

ESSAIS DE CONDENSATION DE L'ANTHRACÈNE AVEC LES ALCOOLS EN PRÉSENCE D'ACIDE SULFURIQUE

Premier essai

On mélange 89 gr. d'anthracène et 111 gr. d'alcool butylique normal (soit trois molécules d'alcool pour une de carbure). On ajoute 8 cc. d'acide sulfurique mélangés à 2 cc. d'eau. Puis, après 10 minutes : 190 cc. d'acide sulfurique pur.

On maintient à 75° pendant 2 heures en agitant continuellement. Il y a un dégagement d'anhydride sulfureux dès le début et l'opération semble se comporter comme pour les autres carbures polycycliques ; mais, subitement, au bout de 2 heures, il y a formation de grumeaux.

Il n'y a pas eu condensation, mais sulfonation .

Deuxième essai

Croyant que dans l'essai précédent, la température était trop élevée, nous avons essayé de condenser de l'alcool isoamylique à 65° pendant 2 heures 30 minutes.

De nouveau, il n'y a pas formation d'huile ; une partie de l'anthracène est inaltérée, l'autre partie est sulfonée.

Troisième essai

La durée de l'opération est cette fois très réduite. L'anthracène et l'alcool isoamylique sont maintenus à 65° pendant 10 minutes dans l'acide sulfurique.

On obtient seulement des traces d'huile provenant, sans doute, des impuretés de l'anthracène.

Quatrième essai

Puisque l'action est trop brutale, nous essayons de l'acide dilué.

10 gr. d'anthracène et 10 gr. d'alcool isoamylique sont maintenus à 75° pendant 2 heures 15 minutes dans 200 cc. d'acide sulfurique dilué à 81%, ayant une densité de 1,740.

Il se forme des grumeaux noirs, et l'extraction à l'éther ne donne pas de résultat.

Cinquième essai

L'anthracène étant peu soluble dans l'acide sulfurique et l'alcool isoamylique, cet essai a été fait en présence d'un solvant. Pour 20 gr. d'anthracène et 20 gr. d'alcool, on a pris 55 cc. d'acide sulfurique, 5 cc. d'eau et 200 cc. de benzène.

On maintient à 60° pendant 1 heure 15 minutes. Après distillation du benzène et de l'alcool, le résidu est nul.

Sixième essai

Ce nouvel essai est effectué en diminuant la température et en augmentant la quantité d'acide ; ce dernier jouant en plus le rôle de solvant.

On prend, en effet, 100 cc. d'acide sulfurique pour 10 gr. d'anthracène et 10 gr. d'alcool isoamylique. La température est maintenue à 40° pendant 2 heures.

La distillation ne laisse qu'un faible résidu noir.

Septième essai

On prend les mêmes quantités de produit que dans l'opération précédente ; mais maintient 2 heures à 23° seulement.

On retrouve l'anthracène intact à la fin de l'opération.

Condensation du dihydroanthracène avec l'alcool isoamylique en présence d'acide sulfurique

L'essai est effectué sur 5 gr. de carbure et 5 gr. d'alcool. On ajoute 50 cc. d'acide pur et maintient à 40° pendant 1 heure 15 minutes, puis à 45° pendant encore le même temps, car la réaction paraissait trop lente à 40°.

Après les traitements habituels de lavage et d'extraction, la distillation donne :

1° De 60 à 205° sous le vide de la trompe à eau : 2 gr. d'huile très légère.

2° De 180 à 230° sous vide poussé : 3 gr. d'huile contenant quelques cristaux.

Ces derniers ne sont que de l'anthracène venant à l'état d'impuretés.

L'huile a un poids moléculaire de 301. Le calcul donne 318 pour le diisoamyldihydroanthracène.

Condensation du dibutylanthracène avec de l'alcool butylique en présence d'acide sulfurique

6 gr. de dibutylanthracène sont mélangés à 4,6 gr. d'alcool butylique normal.

On ajoute directement 50 cc. d'acide sulfurique pur.

L'ensemble est maintenu à 45° pendant 1 heure seulement, car il y a un violent dégagement d'anhydride sulfureux dès le début.

La réaction est trop poussée : il y a une forte sulfonation.

La distillation donne :

De 180 à 220° sous vide poussé : quelques décigrammes d'une huile très visqueuse dont la cryoscopie donne le poids moléculaire 338. Or, le tributylanthracène a pour poids moléculaire : 346.

Condensation du 9,10-dihydro- 9,10-dibutylanthracène avec l'alcool butylique en présence d'acide sulfurique

Premier essai

On part de 6 gr. de dihydrodibutylanthracène et de 5 gr. d'alcool butylique (trois molécules d'alcool pour une de carbure) et ajoute 50 cc. d'acide sulfurique pur.

On maintient à 21° pendant 2 heures 30 minutes.

La solution éthérée d'extraction est jaune et présente une très forte fluorescence violette.

Sous vide poussé, de 200 à 230°, on obtient 5 gr. d'huile à fluorescence violette. La cryoscopie nous indique que ce n'est que du dihydrodibutylanthracène.

Il n'y a donc pas eu de condensation.

Deuxième essai

On part des mêmes quantités de produits. La différence est que l'on maintient à 45° pendant 1 heure 30 minutes. La réaction

est plus vive et le dégagement d'anhydride sulfureux abondant.

On obtient de 215 à 255° sous vide poussé : 5 gr. d'huile très visqueuse.

La cryoscopie l'indique comme un mélange de dihydrotributylanthracène et de dihydrotétrabutylanthracène.

Troisième essai

Il est effectué en tenant compte des deux essais précédents.

On prend 50 gr. de 9,10-dihydro-9,10- dibutylanthracène, 50 gr. d'alcool butylique normal et 400 cc. d'acide sulfurique pur. On maintient à 30° pendant 1 heure 45 minutes.

La distillation sous vide poussé donne 45 gr. d'huile de 185 à 260°.

Cette huile est fractionnée en :

1° De 185 à 215° (surtout de 200 à 204°) : 24 gr. d'huile visqueuse qui est du dihydrotributylanthracène.

2° De 215 à 250° : 18 gr. d'huile très visqueuse qui est du dihydrotétrabutylanthracène.

3° Un faible résidu.

Données physiques de ces composés :

1° 9,10 dihydro, 9,10-dibutylanthracène :

Ses densités sont :

d —7°0 = 1,0132
d +6°8 = 1,0036
d 21°4 = 0,9934
d 35°5 = 0,9832
d 55°0 = 0,9696
d 72°5 = 0,9566
d 91°0 = 0,9444

Températures	Viscosités en poises	Densités calculées
+4°0	52,200	1,0056
19°5	8,800	0,9948
34°1	2,045	0,9844
50°1	0,631	0,9726
75°0	0,150	0,9554
95°5	0,069	0,9414

Index de viscosité : — 150.

2° 9,10 dihydro-tributylanthracène :

Ses densités sont :

d —10° = 0,9926
d + 5° = 0,9823
d 20° = 0,9715
d 35° = 0,9613
d 50° = 0,9511
d 70° = 0,9367
d 90° = 0,9230

Températures	Viscosités en poises	Densités calculées
10°0	362,63	0,9786
17°2	118,10	0,9737
35°0	10,80	0,9613
50°5	2,50	0,9505
75°0	0,47	0,9335
94°0	0,18	0,9202

Index de viscosité : — 130.

3° 9,10-dihydro-tétrabutylanthracène :

Ses densités sont :

d 20° = 0,9693
d 35° = 0,9595
d 50° = 0,9497
d 71° = 0,9358
d 90° = 0,9239

Températures	Viscosités en poises	Densités calculées
15°3	516,20	0,9725
35°0	55,37	0,9595
50°0	9,46	0,9497
75°5	1,20	0,9331
95°0	0,37	0,9203

Index de viscosité : — 130.

La densité diminue avec l'augmentation du nombre des chaînes latérales ; et la viscosité augmente dans de très fortes proportions.

ESSAIS DE CONDENSATION DE L'ANTHRAQUINONE AVEC L'ALCOOL ISOAMYLIQUE EN PRÉSENCE D'ACIDE SULFURIQUE

I. — Un premier essai a été fait sur 10 gr. d'anthraquinone et 10 gr. d'alcool isoamylique. On ajoute 4 cc. d'acide sulfurique et 1 cc. d'eau au début, puis 75 cc. d'acide pur.

Après 1 h. 30 minutes à 75° on n'obtient à la distillation que de l'anthraquinone qui cristallise en aiguilles jaunes, et 2 gouttes d'huile épaisse.

II. — Le deuxième essai est fait sur des mêmes quantités de produits, mais en poussant la réaction. On maintient 3 heures à 80°.

Il y a un fort dégagement d'anhydride sulfureux, mais, malgré ceci, il n'y a pas de condensation. Les cristaux obtenus à la distillation donnent par la cryoscopie un poids moléculaire de 230 très voisin de celui de l'anthraquinone qui est de 208.

PARTIE THÉORIQUE

ALCOYLATION DES CARBURES AROMATIQUES PAR LA RÉACTION DE FRIEDEL ET CRAFTS

Depuis que Friedel et Crafts ont trouvé que l'on peut introduire des restes aliphatiques dans les carbures aromatiques par l'action d'halogénures d'alcoyles en présence de chlorure d'aluminium anhydre, cette réaction a fait l'objet de très nombreuses recherches et d'applications soit au laboratoire, soit dans l'industrie. On peut dire que son intérêt ne cesse de croître surtout depuis que les chlorures d'alcoyles sont devenus un des sous-produits du craquage des pétroles et que d'autre part la synthèse des lubrifiants a pris une importance de plus en plus croissante.

Déjà, avant la guerre on a fixé des chaînes paraffiniques sur le naphtalène ou sur le benzène en partant de paraffine chlorée. Dans les conditions actuelles la paraffine étant un produit plutôt rare, il convient de se tourner plus volontiers vers l'introduction de chaînes courtes, vu que les alcools inférieurs sont encore facilement accessibles. Au lieu d'introduire une seule et longue chaîne, on peut introduire plusieurs petites.

On sait d'ailleurs qu'il est difficile, sinon impossible, d'introduire par réaction de Friedel et Crafts plus d'une longue chaîne dans le noyau benzénique, et, que le nombre de chaînes qu'il est possible de fixer dépend de l'importance du reste aliphatique.

Il est curieux de constater à ce sujet que nos connaissances offrent encore de grandes lacunes. Ce n'est qu'en 1938 que l'on a déterminé systématiquement le nombre de chaînes qu'il est possible de fixer au benzène. Koch et Steinbrinck (1) ont trouvé que l'on peut introduire six restes éthyles en accord avec les constatations précédentes de Albright, Morgan, et Woolvorth (2),

(1) Koch et Steinbrinck. *Brennstoff Chemie*, 1938, t. 19, p. 277.
(2) *C.R.* 1878, 86, 887.

Balsohn (1), Milligan et Reid (2), Berry et Reid (3), Wertyporoch et Firla (4).

L'action du chlorure de propyle normal ou du chlorure d'isopropyle sur le benzène semble s'arrêter après l'introduction de quatre restes propyle. En effet, le tétraisopropylbenzène est bien connu : Voir Berry et Reid (3), Ipatieff, Corson et Pines (5).

Koch et Steinbrinck ont fait agir du chlorure de propyle normal en excès sur du benzène en présence de chlorure d'aluminium. La fraction la plus lourde obtenue a un poids moléculaire de 252. (On calcule pour le tétrapropylbenzène 250). On parle toutefois à deux reprises de l'hexapropylbenzène dans la littérature. Les premiers qui le signalent sont Wertyporoch et Firla (4), mais ils n'en ont obtenu que 0,3 gr. par action du chlorure de propyle normal sur le dipropylbenzène en présence de chlorure d'aluminium.

V. Grosse et Wackler (voir Egloff et V. Grosse (6), confirment l'existence de l'hexapropyle n-benzène. Koch et Steinbrinck n'ont pas pu obtenir une propylation du tétraisopropylbenzène avec de l'acide sulfurique et du propène, ni par action de propène sous pression en présence de fluorure de bore comme catalyseur. Ils ont ensuite traité le tétraisopropylbenzène avec du chlorure d'acétyle et du chlorure d'aluminium dans le but d'introduire respectivement un ou deux groupes acétyle qu'il eut été possible de réduire alors en reste éthyle. Ce fut sans succès, parce que l'on obtient vraisemblablement une triisopropylacétophénone par élimination d'un reste isopropyle qui est remplacé par un groupe acétyle. On peut tirer la conclusion qu'il est déjà très difficile, peut être impossible même, d'introduire plus de quatre restes en C^3 dans la molécule de benzène.

Les essais effectués avec le chlorure de butyle normal montrent que l'on peut introduire en plus quatre restes butyles : la dernière fraction a un poids moléculaire de 333 (calculé pour un tétrabutylbenzène 302).

La conclusion de Koch et Steinbrinck est que la préparation des benzène-hexaalcoylés supérieurs est difficile, sinon impossible.

Nous avons étendu ces recherches aux carbures aromatiques polycycliques les plus connus du goudron de houille : naphtalène, anthracène, phénanthrène.

(1) *Bull. Soc. Chimique de France*, 1879 (2) 31, 539.
(2) *J. Am. Chem. Soc.* 1922, 44, 206.
(3) *J. Am. Chem. Soc.* 1927, 49, 3142.
(4) *Ann.*, 1933, 500, 287.
(5) *J. Am. Chem. Soc.* 1936, 58, 919.
(6) *Universel Oil products Cy Booklet*, n° 217.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus dans nos essais de fixer le maximum de groupes alcoyles sur ces hydrocarbures.

	Maximum des Groupes introduits			
	Ethyle	Propyle	Isopropyle	Butyle
Benzène.....	6	4	4	4
Naphtalène...	8	8	—	4—6*
Diphényle. ...	—	8	—	8
Phénanthrène.	—	—	—	6
Anthracène...	Charbone			

*4 avec le chlorure de butyle -6 avec le bromure de butyle.

On voit que les 8 atomes d'hydrogène du naphtalène sont substituables par 8 groupes éthyle ou propyle. On n'a pu introduire que 4 restes butyle en faisant réagir le chlorure de butyle sur le naphtalène ; avec le bromure de butyle on est arrivé à en introduire 6.

Pour le diphényle où il y a 10 hydrogènes substituables, 8 seulement ont été substitués par le reste propyle, et, également 8 pour le butyle.

Le phénanthrène avec 10 hydrogènes substituables ne fixe que 6 restes butyle.

La question qui intéresse certainement le plus est de savoir pourquoi tous les hydrogènes des carbures aromatiques ne sont pas substituables par n'importe quel reste alcoyle. Il est tout naturel de penser d'abord à la question d'encombrement stérique et on a certainement invoqué des raisons semblables. Ceci n'est pas possible parce que les questions d'encombrement sont absolument identiques pour l'hexaéthylbenzène, par exemple, que pour un hexaalcoylbenzène supérieur. Les 6 atomes de carbone du noyau benzénique sont dans un même plan. Dans l'hexaméthylbenzène, les 6 atomes de carbone des groupes méthyles sont dans le même plan défini par le noyau ben-

zénique. La question d'encombrement se pose uniquement pour les 6 atomes de carbone aliphatiques de l'hexaméthylbenzène.

Comme les restes alcoyles sont dirigés radialement vers le noyau benzénique comme centre, il y a d'autant plus de place que l'on s'éloigne du centre ou qu'en d'autres termes la chaîne s'allonge. Comme en outre les hydrogènes benzéniques sont accessibles non seulement dans le sens du plan du noyau benzénique, mais également perpendiculairement par dessus ou par dessous, il faut exclure cette explication.

Nous pensons que c'est une question de réactivité : d'abord des hydrogènes aromatiques substituables et ensuite de l'halogénure d'alcoyle. Le rôle de la réactivité de l'halogène est démontré par le fait qu'il est possible d'introduire 4 restes butyle avec le chlorure de butyle normal dans le naphtalène et 6 avec le bromure de butyle normal, toutes choses étant égales par ailleurs.

L'influence de la réactivité des hydrogènes du carbure aromatique est illustrée par la possibilité de substituer les huit atomes d'hydrogène du naphtalène par des restes propyles. Par contre, l'on n'a pas pu dépasser le stade tétrapropylbenzène. Il serait superflu de démontrer que le noyau naphtalénique est plus réactif que le noyau benzénique.

Nous verrons d'ailleurs, dans le chapitre suivant sur la réaction de Friedel et Crafts avec des dihalogénures d'alcoyles, des exemples encore plus frappants de la concordance indispensable entre les réactivités respectives de l'halogénure d'alcoyle et du carbone pour obtenir une réaction.

Une autre cause de perturbation dans la réaction entre halogénures d'alcoyles et carbures aromatiques réside alors dans les réactions secondaires qu'entraîne l'action du chlorure d'aluminium anhydre sur les halogénures d'alcoyles.

Il y a élimination des éléments d'acide halogènehydrique à l'intérieur de la molécule d'halogénure d'alcoyle avec formation d'oléfines. Ces dernières se polymérisent sous l'influence du chlorure d'aluminium et forment des polymères non saturés. La véritable réaction de Friedel et Crafts — élimination des éléments d'acide halogènehydrique entre l'halogénure d'alcoyle et le carbure aromatique — donne naissance à des produits saturés. C'est pourquoi la mesure de la non saturation des produits réactionnels est en même temps une mesure de l'importance des produits secondaires.

Indice d'Iode de quelques produits de condensation suivant FRIEDEL et CRAFTS

Produits de la cond. du chlor. de butyle n. avec le benzène d'après Koch et Steinbrinck sous 6 m/m :

	Indice d'Iode
80-120°	142
120-140°	92
140-160°	88
160-180°	106
180-200°	77
200-230°	67
Tétrabutyldiphényle fraction 165-168° vide poussé	7,3
Tétrabutylphénanthrène	23
Tétrabutylnaphtalène 193-198° vide poussé	48,6

Les chiffres obtenus avec les produits de Koch et Steinbrinck qui doivent représenter des butylbenzènes sont très élevés ; ils montrent qu'ils consistent même principalement en produits de polymérisation et seulement accessoirement en butylbenzène. Les résultats sont bien meilleurs pour les carbures aromatiques polycycliques et notamment pour le diphényle on peut dire qu'il n'y a pratiquement pas eu de réactions secondaires.

L'importance des réactions secondaires dépend donc de la plus ou moins grande réactivité du carbure aromatique. S'il est très facilement substituable, ces réactions secondaires n'ont pas le temps de se produire. Dans le cas contraire, elles peuvent prendre une importance prédominante. C'est en majeure partie sur le compte de ces anomalies dans la réaction qu'il faut mettre les réactions imprévisibles et contradictoires des index de viscosité des produits obtenus.

Index de vicosité DEAN et DAVIS

Hexaéthylbenzène	— 120
Tripropylbenzène	—1000
Tétrapropylbenzène	— 280
Tétraisopropylbenzène	— 400
Tri-n-butylbenzène	— 280
Tétra-n-butylbenzène	— 200
Tétra/penta-n-butylbenzène	— 160
Tri-n-amylbenzène	— 500
Tri/tétra-n-amylbenzène	— 200
Tétra-n-amylbenzène	+ 20
Hexa-n-amylbenzène	+ 20

Tripropyldiphényle.....	— 100
Tétrabutyldiphényles.....	— 24-15
Pentabutyldiphényle.....	— 50
Hexaéthylnaphtalène.....	— 150
Octoéthylnaphtalène.....	— 150
Tributylnaphtalènes.....	+ 37/+52
Tétrabutylnaphtalènes....	+ 40/+52
Naphtyloctylène.....	— 180
Dioctylnaphtalène.....	— 40
Tétrabutylphénanthrène ..	— 150
Pentabutylphénanthrène...	+ 66
Hexabutylphénanthrène...	+ 50

D'après ce que l'on sait des relations entre la structure et la viscosité (1), l'index de viscosité en accusant une chute très prononcée est très sensible à l'introduction des noyaux polycycliques. Ainsi, on devrait s'attendre à trouver les index les plus élevés pour les dérivés benzéniques, puis à trouver une dépression de plus en plus forte en passant aux dérivés alcoylés du diphényle, du naphtalène, puis du phénanthrène.

Par ailleurs, le nombre des chaînes aliphatiques et leur longueur ont un effet d'amélioration sur l'index. On devrait donc trouver un index meilleur pour les substances fortement alcoylées et cet index devrait croître avec l'importance des restes alcoylés introduits.

Or, que nous montre le tableau précédent dans lequel nous avons réunis les index de viscosité. Nous trouvons les index les plus mauvais pour les dérivés benzèniques. Ce sont ceux précisément qui ont aussi le non saturation la plus forte. D'autre part, on trouve en général que le nombre des chaînes alcoyles et leur importance ont un effet favorable comme il fallait s'y attendre. Il y a aussi une amélioration nette quand on passe des dérivés éthylés aux dérivés propyles et butyles (voir par exemple les dérivés du naphtalène et du diphényle). Mais aussi cette règle n'est pas sans exception. Il suffit de comparer le tripropylbenzène, les tributylbenzènes et les triamylbenzènes. Ceci s'explique encore par les réactions secondaires. L'existence de ces réactions secondaires est démontrée :

1° Par les rendements en produits alcoylés par rapport aux quantités d'acide halogènehydrique dégagé.

2° Par l'examen des produits réactionnels.

Une partie importante du propène et butène formés se soustrait à la réaction de polymérisation par volatilisation.

(1) M.-G. Hugel, *Chimie et Industrie*, 1931, 1282, 194 T.

On a pu constater dans la réaction du bromure de butyle sur le naphtalène que 7,5 molécules d'acide bromhydrique ont été dégagées tandis que le produit le plus lourd obtenu correspond à l'hexabutylnaphtalène. De plus, le produit principal de la réaction est le tributylnaphtalène. Il y a donc des quantités importantes de butène qui se sont perdues.

Voici un tableau qui résume les rendements en produits naphtaléniques obtenus par rapport aux chiffres théoriques. Ceci d'après les quantités de naphtalène mises en œuvre et celles d'acide halogènehydrique dégagé.

Rendements en produits alcoylés obtenus par rapport aux quantités théoriques d'acides halogènehydriques dégagés

Naphtalène-bromure de propyle.....	rendement :	85,6%
Naphtalène-bromure de butyle.....	—	69,1%
Naphtalène-chlorure de butyle.....	—	89,4%
Naphtalène-bromure d'isobutyle.....	—	76,9%

Les bromures d'alcoyles sont plus facilement décomposables que les chlorures ; la facilité d'élimination d'acide bromhydrique augmente avec l'accroissement du poids moléculaire. Si l'on tient compte encore que tous ces essais ont été conduits avec une quantité suffisante d'halogènure d'alcoyle pour obtenir une alcoylation de tous les hydrogènes, on conçoit que l'on s'est placé dans les conditions les plus favorables à la formation des produits secondaires de la réaction.

Il y a encore d'autres indices de l'existence de ces réactions secondaires par les nombreuses anomalies que révèle l'examen des produits réactionnels.

Ainsi, la condensation naphtalène-bromure de butyle donne une fraction 175-190° qui correspond d'après son poids moléculaire à un tributylnaphtalène. Avec le chlorure de butyle on obtient une fraction qui distille dans le vide poussé entre 170 et 183°, donc sensiblement dans les mêmes limites ; mais son poids moléculaire lui fait attribuer la composition d'un tétrabutylnaphtalène. En comparant les densités de ces deux fractions, on trouve :

Tributylnaphtalène....	175-190°	$d_4^{50°} = 0,8938$
Tétrabutylnaphtalène..	170-183°	$d_4^{50°} = 0,8939$

Les densités de ces deux fractions sont identiques, ce qui est inconciliable avec les formules de tri et de tétrabutylnaphtalène. Le tétrabutylnaphtalène étant plus riche en hydrogène que le tributylnaphtalène doit avoir en réalité une densité plus faible. On peut en déduire : que les produits de polymérisation du butène, que renferme la fraction tétrabutylnaphtalène 170-183° en quantité plus importante que le tributylnaphtalène, sont également de nature cyclique.

Comparons maintenant la fraction 165-172° tributylnaphtalène et la fraction 170-183° tétrabutylnaphtalène, les deux résultant de la réaction du chlorure de butyle sur le naphtalène ; on leur trouve encore la même densité :

Tributylnaphtalène. . . . 165-172° d_4 20° = 0,9141
Tétrabutylnaphtalène. . 170-183° d_4 20° = 0,9138

Dans ce cas s'impose la même remarque que dans le cas précédent. C'est un fait constaté par Waterman (Phénomènes et Condensation) (1) que par la polymérisation des oléfines à faible poids moléculaire avec le chlorure d'aluminium comme catalyseur, il se forme, même à basse température, par exemple à — 80°C, des noyaux cycliques en quantités plus ou moins importantes. Il reste encore inexpliqué pourquoi les produits secondaires, dont nous constatons la présence, ont des poids moléculaires du même ordre de grandeur que ceux des produits normaux de la réaction.

Nous citerons par exemple, la condensation naphtalène-chlorure de butyle normal. Les produits réactionnels commencent à distiller dans le vide poussé à 158° et le poids moléculaire de la première fraction 158-165° est celui du tributylnaphtalène. Il passe ensuite des fractions de tétrabutylnaphtalène jusqu'à 220°. Le résidu est insignifiant. Les poids moléculaires constatés sont donc compris dans les limites étroites : 318-345. Ceci se comprend lorsqu'il ne s'agit que de produits de condensation, mais on ne s'y attend pas pour des mélanges de produits de condensation et de polymérisation. La polymérisation produit généralement toute une gamme de substances dont les poids moléculaires s'étalent dans les limites les plus larges.

Nous avons alors essayé de séparer les produits de condensation des produits de polymérisation. Pour ce faire, on a additionné aux doubles liaisons du brome moléculaire à très basse température (pour éviter la substitution) en milieu de tétrachlorure de carbone. On a ensuite essayé, sans succès, de séparer par distillation prudente, dans un vide très poussé, les produits bromés des autres. Malgré les précautions, il y a élimination d'une molécule d'acide bromhydrique (la non saturation du produit distillé est la même qu'avant l'addition du brome). L'ensemble du liquide distille dans les mêmes limites sans qu'il soit possible de faire un fractionnement.

Cet ensemble d'observations : même limite de poids moléculaire, impossibilité de séparer les dérivés bromés, tend à faire supposer que les produits de condensation et de polymérisation ne sont pas dictincts les uns des autres, que les réactions secondaires se passent principalement avec les produits normaux. Un tétrabutylnaphtalène avec une double liaison

(1) *Journal Discussion Faraday Society*, Sept. 1935. *Chimie et Industrie*, 1935, t. 34, 1036.

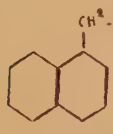
aurait un indice d'iode de 72,5. Nous avons trouvé pour une fraction de tétrabutylnaphtalène 193-198° un indice d'Iode de 48,6. Il y a donc plus de 50% de molécules qui sont insaturées. Il est peu probable d'admettre qu'il y a plus de 50% de produits de polymérisation pure et que la réaction normale de Friedel et Crafts constitue pour ainsi dire la réaction accessoire. Aussi faudrait-il trouver dans cette dernière alternative des quantités importantes de naphtalène non transformés. Mais ceci n'est pas le cas. Nous arrivons donc à nous former une opinion précise sur la nature des réactions secondaires et celles des produits réactionnels.

Sous l'influence du chlorure d'aluminium anhydre, les produits normaux de condensation de la réaction de Friedel et Crafts subissent eux-mêmes les réactions anormales avec production de produits insaturés. Nous verrons d'ailleurs au cours de l'examen des produits réactionnels que les réactions secondaires se passent surtout, mais pas exclusivement, avec les produits normaux de la réaction.

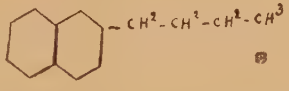
La réaction de Friedel et Crafts s'avère donc être d'une grande complexité. Si l'on ne prend que les réactions normales prévisibles, on peut prévoir pour le mélange réactionnel déjà une grande diversité dans la structure moléculaire.

Ceci va être démontré par l'exemple de l'alcoylation du naphtalène par le chlorure de butyle normal.

On prévoit d'abord la formation de monobutylnaphtalène dont il existe deux isomères α et β.

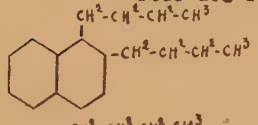


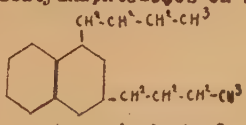
α

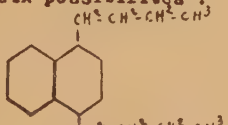


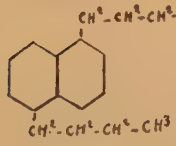
β

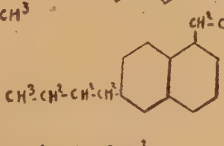
Pour les dibutylnaphtalènes on a dix possibilités :

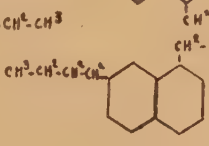


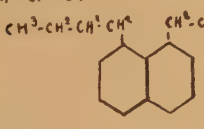


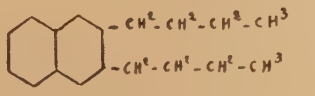


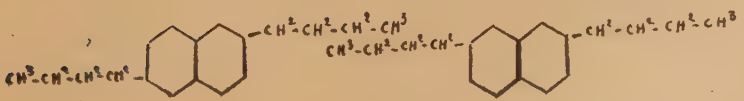




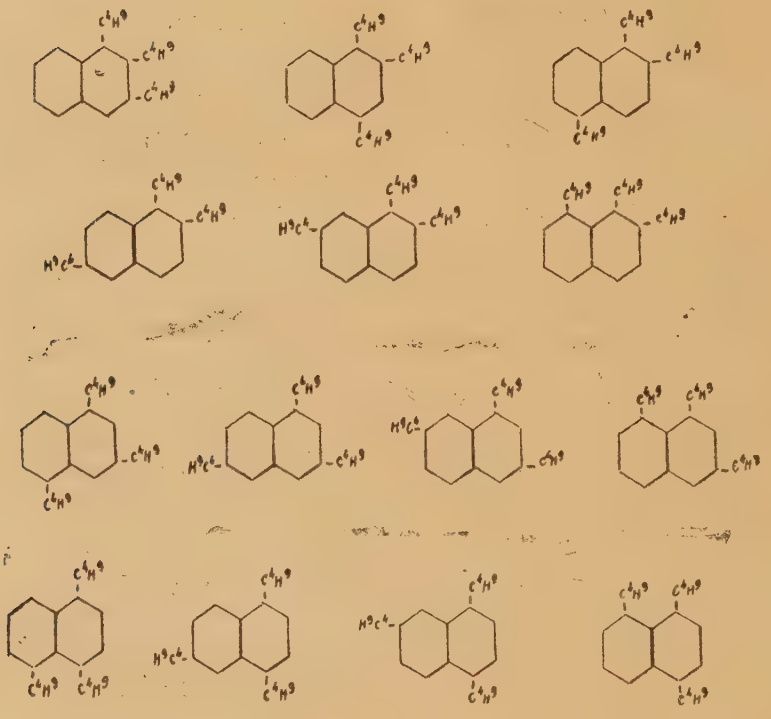








Les tributylnaphtalènes existent en 14 isomères.



et ainsi de suite. Mais ce ne sont pas les seules possibilités, d'autres résultent de l'isomérisation du chlorure de butyle sous l'influence du chlorure d'aluminium à la suite d'une élimination et refixation d'acide chlorhydrique sur le butène dans un autre sens :

$$Cl-CH^2-CH^2-CH^2-CH^3 \rightleftarrows CH^2=CH-CH^2-CH^3+HCl$$
$$\rightleftarrows CH^3-CHCl-CH^2-CH^3$$

Nous pouvons avoir encore une fois tous les isomères de position énumérés précédemment par action de chlorure de butyle-2 sur le naphtalène. Avec une chaîne alcoyle plus longue que celle du chlorure de butyle, l'élimination et la refixation des éléments d'acide halogènehydrique ne s'arrête pas là ; l'halogène peut ainsi occuper toutes les places dans la chaîne, ce qui entraîne comme conséquence que l'endroit de la fixation du noyau naphtalénique peut se faire sur tous les atomes de carbone disponibles.

Mais plus encore le squelette de carbone des chaînes aliphatiques n'est pas suffisamment solide pour ne pas subir à son tour des modifications profondes entraînant de nouvelles isoméries.

Par conséquent, on arrive à conclure que le produit réactionnel en lui-même est un mélange très complexe déjà par le jeu normal des réactions engendrées par le chlorure d'aluminium sur les halogénures d'alcoyles et les isoméries de position qu'offre la constitution du noyau aromatique avec lequel on effectue la réaction.

Il est donc déjà pour cette raison illusoire de vouloir isoler des individus chimiques purs à l'exception peut-être des dérivés monoalcoylés.

Examinons maintenant les produits réactionnels du point de vue des quantités respectives. Le graphique ci-joint donne la répartition par molécules pour 0,1 molécule de naphtalène des différents alcoylnaphtalènes dans les réactions avec le bromure de propyle, bromure et chlorure de butyle, bromure d'isobutyle. Voici un tableau résumant les chiffres obtenus.

Répartition des produits réactionnels en molécules suivant le nombre d'alcoyles substitués pour 0,1 molécule de naphtalène.

	Bromure de propyle n	Bromure de butyle n	Chlorure de butyle n	Bromure d'isobutyle
Monosubstitué. . .	—	—	—	0,067
di —	0,0058	—	—	0,015
tri —	0,056	0,084	0,075	—
tétra —	0,015	0,011	0,030	—
penta —	—	—	—	0,016
hexa —	—	0,019	—	—
hepta —	—	—	—	—
octo —	0,012	—	—	—
Total.	0,0888	0,114	0,105	0,098

On voit nettement que certaines grandeurs moléculaires sont favorisées. Dans les réactions avec le bromure de propyle et butyle et avec le chlorure de butyle, il se forme de préférence le dérivé trisubstitué et beaucoup moins de tétrasubstitué. La réaction du bromure d'isobutyle s'arrête pratiquement après le stade monoisobutylnaphtalène. Il n'y a que peu de diisobutylnaphtalène, pas de tri et de tétraisobutylnaphtalène. Un graphique similaire montre les faits concernant l'alcoylation du diphényle, ainsi que le tableau suivant,

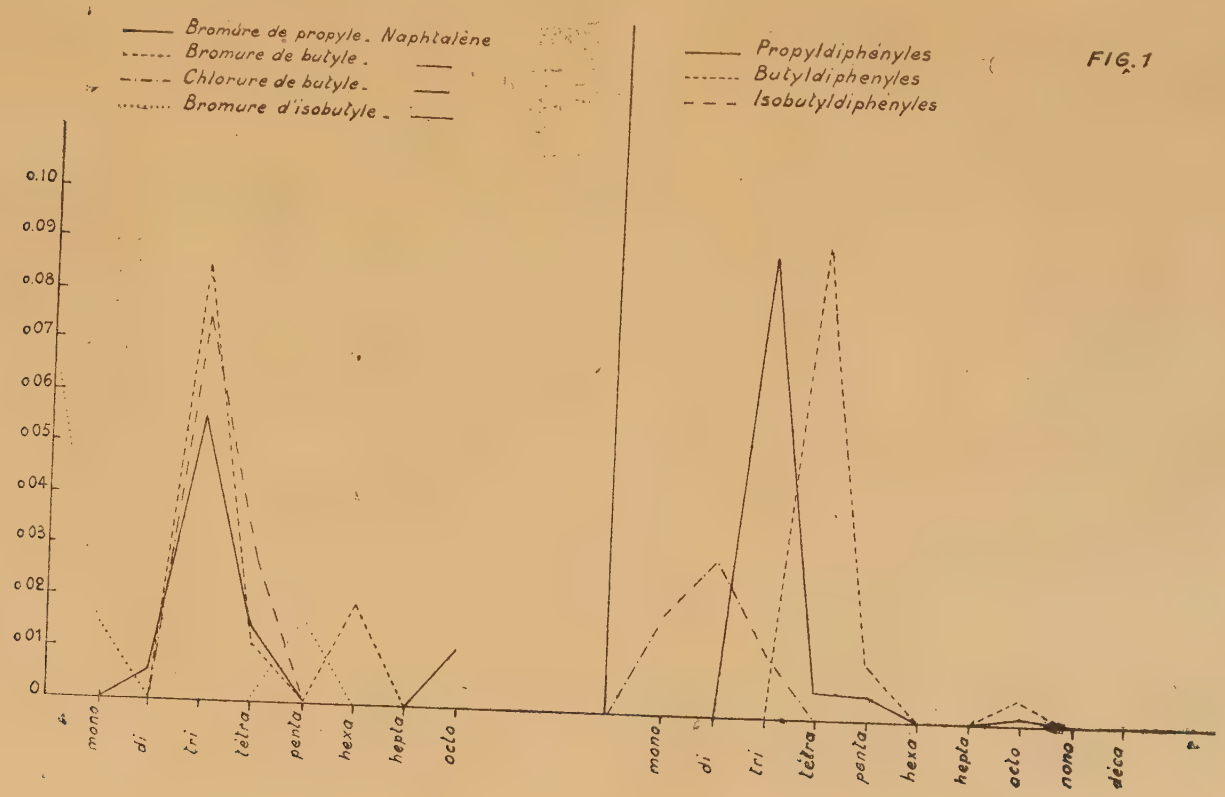

Bromure de propyle - Naphtalène
Bromure de butyle -
Chlorure de butyle -
Bromure d'isobutyle -
Propyldiphényles
Butyldiphenyles
Isobutyldiphenyles
0.10
0.09
0.08
0.07
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0
mono
di
tri
tétra
penta
hexa
hepta
octo
nono
déca

FIG. 1

Répartition des produits réactionnels en molécules suivant le nombre d'alcoyles introduits pour 0,1 molécule de diphényle

	Bromure de propyle n	Chlorure de butyle n	Chlorure d'iso-butyle
Monosubstitué.....	—	—	0,020
di —	—	—	0,031
tri —	0,090	—	0,013
tétra —	0,0053	0,093	—
penta —	0,0047	0,012	—
hexa —	—	—	—
hepta —	—	—	—
octo —	0,0010	0,0053	—
nono —	—	—	—
déca —	—	—	—
Total.....	0,1010	0,1103	0,064

Tandis que la substitution par le bromure de propyle mène d'une façon prépondérante au dérivé trisubstitué, l'action du chlorure de butyle normal donne surtout le dérivé tétraalcoylé et celle du chlorure d'isobutyle conduit principalement aux dialcoyldiphényles.

L'inaptitude réactionnelle des halogénures d'isobutyle se confirme aussi dans ce cas et est à mettre sur le compte de leur plus grande instabilité sous l'influence du chlorure d'aluminium. Nous rendons attentif au nombre total de molécules obtenues dont la somme doit être théoriquement égale à 0,1 molécule pour 0,1 molécule de carbure aromatique ayant réagi. On voit bien que les chiffres (à l'exception du cas du chlorure d'isobutyle-diphényle où il y a peut-être une erreur de pesée), se trouvent au voisinage de 0,1, mais à tendance à le dépasser quelquefois. Ceci montre bien que les réactions secondaires ont surtout lieu avec les produits de la réaction, mais il existe quand même à côté une réaction de polymérisation engendrée par l'oléfine seule, mais en très faible mesure.

RÉACTION DE FRIEDEL ET CRAFTS AVEC DES DIHALOGÉNURES D'ALCOYLES

La réaction de Friedel et Crafts avec du dichloréthane et du benzène donne des produits de poids moléculaires élevés, ayant un excellent indice de viscosité.

La facilité avec laquelle la réaction se fait est remarquable. Il suffit de chauffer très légèrement le mélange réactionnel pendant deux heures pour qu'il n'y ait pratiquement plus de dégagement de gaz chlorhydrique ; la masse s'épaissit et gonfle fortement au bout de ce temps.

On ne trouve dans la littérature pratiquement pas de renseignements sur la réaction de Friedel et Crafts avec des dihalogénures d'alcoyles.

Nous avons décidé de combler cette lacune par une série d'expériences dont voici l'énumération et, sommairement indiqués, les résultats obtenus. (*Voir page* 63).

Le dichloréthane montre une grande différence de réactivité. Alors que la réaction est très rapide avec le benzène, elle devient très lente avec le naphtalène. Il faut chauffer le mélange naphtalène-dichloréthane (une molécule pour une molécule) pendant trois jours à l'ébullition jusqu'à cessation du dégagement d'acide chlorhydrique. On trouve alors encore un peu plus de la moitié (53%) de naphtalène inaltéré.

Il y a aussi, en outre, du dichloréthane n'ayant pas réagi : (30%). Les proportions respectives de naphtalène et de dichloréthane en réaction montrent un excédent de dichloréthane par rapport au naphtalène et font prévoir un autre mode réactionnel.

Dans le cas du benzène, on obtient des produits de poids moléculaires élevés, ayant un très bon indice de viscosité.

Par contre, dans le cas du naphtalène, la réaction s'arrête à l'octoéthylnaphtalène.

Avec l'anthracène, il n'y a plus de réaction du tout, pas plus qu'avec l'α benzylnaphtalène et le α — α' dibenzylnaphtalène.

Le dichloroctane-1,2 ne montre plus du tout la même facilité de réaction.

Avec le benzène, on recueille une grande partie des matières premières restées inaltérées.

Avec le naphtalène, on a rendu vraisemblable la présence d'un octylènenaphtalène résultant de la condensation d'une molécule de dichloroctane avec une molécule de naphtalène. La réaction se fait avec perte de deux molécules de gaz chlorhydrique. On trouve le composé similaire avec deux molécules de dichloroctane et une molécule de naphtalène et, peut-être un produit obtenu par l'action de deux molécules de naphtalène sur une molécule de dichloroctane.

L'anthracène ne réagit pas de nouveau.

Avec le dibromopentane-1,5 la réaction devient encore plus lente. Alors que deux heures de condensation sont suffi-

Benzène	$CH^2Cl — CH^2Cl$ Huile résiduelle P.M. = 860 η 50° = 22500 cst. Index = + 125	S^2Cl^2 Huile résiduelle η 50° = 2700 cst. Index = — 90	$CH^2Cl — CHCl — (CH^2)^5 — CH^3$ Beaucoup de matière première inaltérée.	$Br — (CH^2)^5 — Br$ Résidu de distillation P.M. = 675 η 108° = 1784 cst. Index = + 45
Naphtalène	Résidu de distillation P.M. = 354 η 132° = 650 cst. Index = — 200		$CH^2 = C — (CH^2)^5 — CH^3$ P.M. = 238 η 50° = 17,1 cst. Index = — 180 P.M. = 348 η 50° = 730 cst. Index = — 40	Résidu de distillation P.M. = 507 η 144° = 9695 cst. Index = — 160
Anthracène	Pas de réaction.			
Benzyl-naphtalène	Pas de réaction.		Pas de réaction.	Charbone Résidu de distillation. P.M. = 464 η 100° = 13200 cst.
$\alpha — \alpha'$ Dibenzyl-naphtalène	Pas de réaction.			

santes pour terminer la réaction benzène-dichloréthane, on trouve une grande partie inaltérée après 5 heures d'ébullition en présence de dichloroctane. Il faut plusieurs jours avec le dibromopentane. Dans aucun cas de réaction avec le dibromopentane, il n'a été possible de saisir un produit de constitution déterminée.

Le chlorure de soufre ne réagit pas avec le benzène aussi rapidement que le dichloréthane.

Constitution des produits obtenus

Le produit soluble de la réaction benzène-dichloréthane répond, sans doute possible, à la constitution suivante :

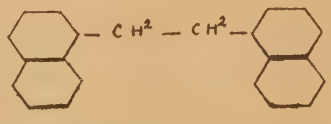
$$— C^6H^4 — CH^2 — CH^2 — C^6H^4 — CH^2 — CH^2 — C^6H^4 —$$

On y trouve alternativement un noyau benzénique et un pont aliphatique de deux carbones méthyléniques. Le poids moléculaire permet de supposer l'enchaînement de huit à neuf groupes $— C^6H^4 — CH^2 — CH^2 —$ et plus. On peut baser ceci sur différents faits.

1° On trouve comme produit principal de la réaction de deux molécules de benzène sur une molécule de dichloréthane le diphényléthane 1-2 :

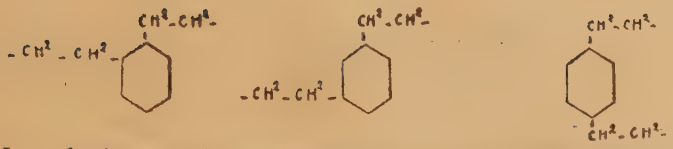
$$C^6H^5 — CH^2 — CH^2 — C^6H^5$$

2° Aussi dans le cas de la réaction naphtalène-dichloréthane nous avons trouvé du dinaphtyl $\alpha — \alpha'$ éthane 1-2.



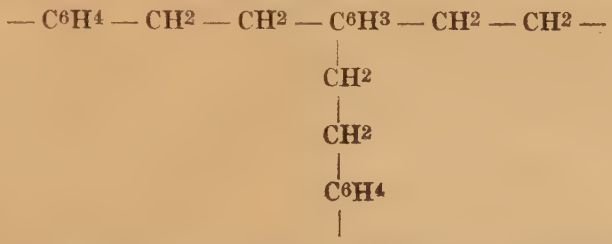
3° Le produit qui se présente sous forme d'une huile épaisse a un excellent indice de viscosité, attestant par là sa constitution linéaire. En effet, si ce produit était un benzène polyalcoylé comme ceux que nous avons décrits dans la première partie de ce travail, ou comme l'octoéthylnaphtalène résultant de l'action du dichloréthane sur le naphtalène comme produit principal de la réaction, il aurait un très mauvais indice de viscosité.

Cette description de la constitution de cette substance est encore incomplète. Il se pose d'abord la question de la nature de la disubstitution du benzène. Elle peut se faire en ortho, para ou méta d'après les schémas ci-après :

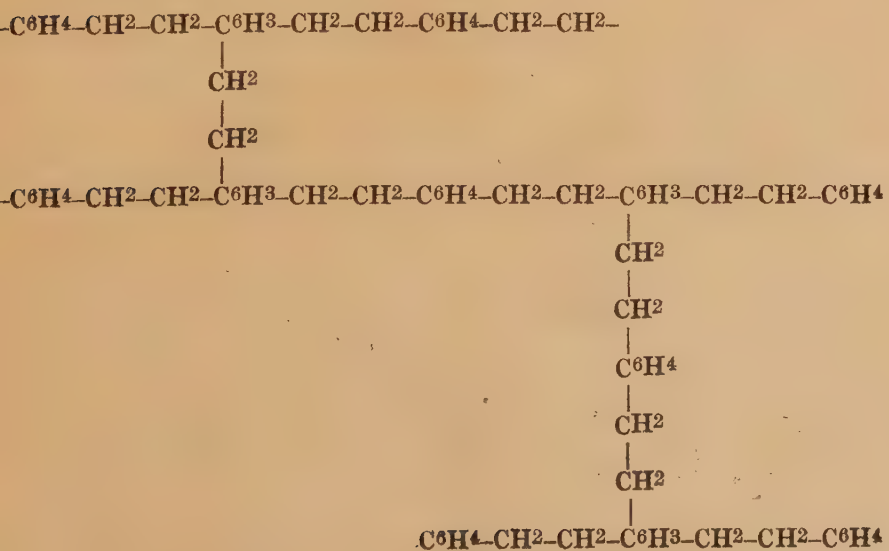


Un substituant aliphatique dirige le deuxième substituant entrant généralement en position ortho ou para. Mais on sait que dans certain cas (par exemple la réaction de Friedel et Crafts : Toluène-chlorure de butyle) le chlorure d'aluminium dirige le deuxième substituant en position méta.

Il convient d'envisager même des trisubstitutions entraînant une ramification de la chaîne principale :

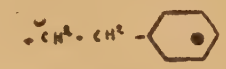


Parmi les produits réactionnels, on en trouve qui sont insolubles dans le benzène. Toutefois, ils ont encore la propriété de s'y gonfler. La présence de ces produits insolubles dans le benzène est une indication certaine de l'existence de ces ramifications. L'insolubilité de ces composés est à ramener à la constitution de ces molécules suivant les trois dimensions de l'espace. Ils sont constitués par des chaînes reliées entre elles par des ponts.



Une autre question à préciser est celle de la nature des terminaisons des chaînes. L'examen du produit réactionnel montre qu'il ne contient plus de chlore : il n'y a donc plus de terminaison $— C^6H^4 — CH^2 — CH^2Cl$. Nous pouvons envisager les terminaisons suivantes :

1°



il se trouve au bout de la chaîne un noyau benzénique terminal.

2° $— C^6H^4 — CH = CH^2$.

La chaîne peut se terminer par un groupe éthylénique ayant une double liaison.

3° $— C^6H^4 — CH^2 — CH^3$.

La possibilité de l'existence de groupes éthyles saturés n'est pas à exclure d'après ce que nous montre l'examen du produit principal de la réaction naphtalène-dichloréthane qui est l'octoéthylnaphtalène.

Notre but n'était pas de déterminer avec précision la constitution des substances obtenues ; il visait à rechercher leur utilisation possible comme lubrifiants. Un aperçu sommaire sur la constitution était largement suffisant. Nous avons, néanmoins, poussé nos investigations un peu plus loin dans le cas des produits de la réaction monochlorure de soufre-benzène. D'après Boeseken (1) il se forme du diphénylsulfure :

$$C^6H^5 — S — C^6H^5$$

La possibilité de la formation de molécules de disulfure ayant la liaison — S — S — n'est pas à exclure. Cette liaison est facile à rompre, elle se transforme en deux fonctions thiols par réduction au sodium et à l'alcool :

$$— S — S — (C^2H^5OH + Na) \longrightarrow — SH + HS —$$

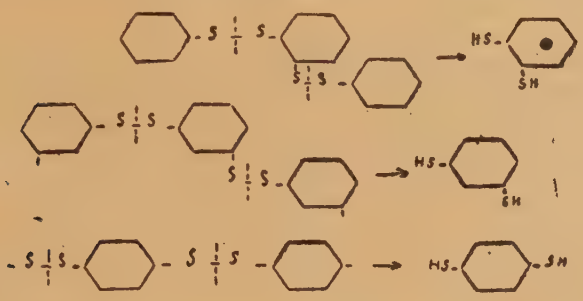
S'il y a une analogie de réaction entre le dichloréthane et le monochlorure de soufre avec le benzène et qu'il se forme dans ce dernier cas également des chaînes longues suivant :

$$— C^6H^4 — S — S — C^6H^4 — S — S — C^6H^4 — S — S — C^6H^4 —$$

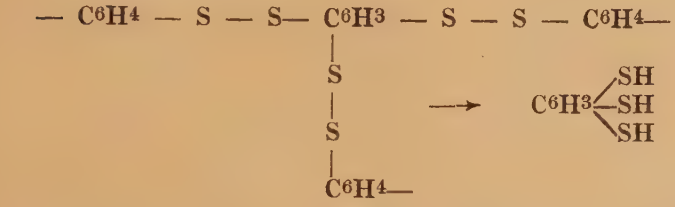
nous devons obtenir par réduction du produit réactionnel à l'alcool et au sodium du dithiophénol. Suivant que la subs

(1) *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 1905, 24, 210.

titution se fait en ortho, méta ou para, nous devons obtenir de l'ortho-, méta, ou paradithiophénol :



S'il y a des ramifications dans la chaîne, on doit aussi trouver du trithiophénol :

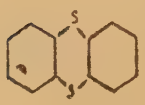


Par contre, on ne devrait trouver qu'une faible quantité de monothiophénol, provenant d'un noyau benzénique terminal de la chaîne :

$$— S — S — C^6H^4 — S — S — C^6H^5 \longrightarrow HS — C^6H^5$$

Nous n'avons trouvé que du monothiophénol : 17 gr. de produit soluble dans le benzène ont donné deux grammes de monothiophénol pratiquement pur. Il n'y a donc que des restes $— S — S — C^6H^5$ terminaux ; le molécule n'est donc pas constituée en forme de chaîne.

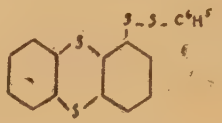
Ce résultat confirme les indications de l'index de viscosité qui est négatif ; on peut déduire de ce fait d'abord que la constitution des produits de condensation : benzène-monochlorure de soufre est différente de celle des produits de la réaction benzène-dichloréthane et ensuite que cette constitution est vraisemblablement de nature cyclique. Parmi les produits de la réaction, nous avons rendu vraisemblable la présence de dérivés du thioanthrène par la coloration caractéristique dans l'acide concentré.



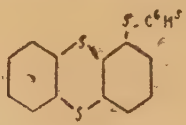
Thianthrène

Schmidt (1) a obtenu du thianthrène à côté d'autres combinaisons par action de S^2Cl^2 sur du benzène en présence de poudre de zinc et Cohen et Skirrov (2) sous l'influence d'aluminium amalgamé.

Il y a donc formation de composés hétérocycliques dérivant du thianthrène ; substitués partiellement par des restes de disulfures suivant la forme ci-dessous :

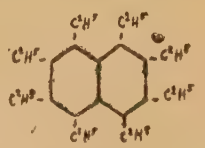


La présence des restes sulfures n'est peut-être pas à exclure :



Le benzène montre deux tendances nettement différentes suivant le dihalogénure utilisé : il peut former des chaînes linéaires ou des composés polycycliques.

Le naphtalène ne montre pas la faculté de former de longues molécules linéaires. Parmi les produits de la réaction : naphtalène-dichloréthane, on trouve de l'α — α' dinaphtyléthane 1,2 ; mais en quantité très faible. Le produit principal de la réaction est l'octoéthylnaphtalène, identique au produit de la réaction d'un excédent de bromure d'éthyle sur du naphtalène.



Octoéthylnaphtalène

La présence d'octoéthylnaphtalène à partir de naphtalène et de dichloréthane ne s'explique que par la formation intermédiaire de vinylnaphtalènes qui sont ensuite hydrogénés d'une

(1) B. 11, 1173.
(2) *Soc.* 75, 888.

manière qui reste encore obscure sous l'influence du chlorure d'aluminium.

On a déjà décrit dans la littérature la formation de produits hydrogénés au cours des réactions de Friedel et Crafts.

Nanitzescu et Isacescu (1) ont signalé l'obtention de diéthyl-9,10-anthracène à partir de chlorure d'allyle et de benzène.

Si la réaction de Friedel et Crafts était normale pour les deux bromes dans le dibromopentane-1,5, le produit de la réaction avec le benzène devrait être le 1-bromoamyl-n-benzène.

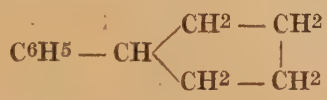
$$C^6H^5 — CH^2 — CH^2 — CH^2 — CH^2 — CH^2Br$$

Cette substance est déjà décrite dans la littérature, mais a été préparée par une autre voie.

J.-v. Braun la fait réagir sur le benzène en présence de $Al\,Cl^3$ et a obtenu le diphényl-1,5-pentane :

$$C^6H^5 — CH^2 — CH^2 — CH^2 — CH^2 — CH^2 — C^6H^5$$

à côté de phénylcyclopentane (2).



Nous n'avons pu prouver la formation ni de l'une ni de l'autre de ces deux substances, par action de dibromopentane-1,5 sur le benzène.

Les fractions les plus légères obtenues par interruption prématurée de la réaction après 8 heures de durée (au bout de 31 heures, la réaction n'est pas encore terminée) passant dans le vide poussé entre 50 et 165° ont un poids moléculaire de 214, alors que l'on doit trouver pour le diphénylpentane : 224. Mais tous ces produits contiennent encore du brome. Ceci constitue une différence intéressante avec les substances que donne la condensation des ortho-dihalogénures toutes exemptes d'halogènes. La majeure partie des produits de la réaction avec le dibromopentane ne distillent plus. Le résidu de l'action sur le benzène est très visqueux ($\eta\ 108° = 1783$ cst.) ; son indice de viscosité $= + 45$. Si la réaction était normale et si le produit était constitué suivant une chaîne linéaire, son indice de viscosité devrait être encore meilleur que celui du produit réactionnel benzène-dichloréthane.

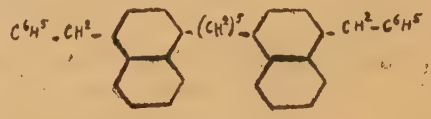
$$— C^6H^4 — (CH^2)^5 — C^6H^4 — (CH^2)^5 — C^6H^4 —$$

(1) *B.* 1933, 66, 1100.
(2) J.-V. Braun et Deutsch. B. 1912, 45, 1267.

L'obtention de phénylcyclopentane par J. v. Braun laisse d'ailleurs déjà prévoir des réactions de cyclisation.

Aussi avec le naphtalène, on obtient un produit indistillable, solide, fondant vers 125° (η 144° = 9695 cst. Index = — 160). Son poids moléculaire trouvé = 507.

Avec l'α benzylnaphtalène on obtient une huile épaisse η 100° = 13200 cst. Comparant la viscosité de ce produit à celle de l'α benzylnaphtalène : η 98,°5 = 2,96 cst., on peut apprécier la complexité de la constitution. Malgré cela le poids moléculaire n'est même pas très élevé. On trouve par cryoscopie dans le benzène 464. Le produit normal de la réaction $C^{39}H^{36}$ donnerait : 504, soit :



MÉCANISME de la RÉACTION de FRIEDEL et CRAFTS AVEC LES DIHALOGÉNURES

Nous arrivons maintenant à la description du mécanisme chimique de la réaction des carbures aromatiques avec des dihalogénures. L'examen du tableau donnant les résultats obtenus dans les réactions avec les différents halogénures montre qu'il y a une grande diversité non seulement dans les vitesses de réaction, mais aussi dans la nature des produits. Ceci tient à la différence de constitution des dihalogénures mis en œuvre.

Le dichloréthane et le monochlorure de Soufre ont ceci de commun que les deux atomes de chlore sont non seulement dans des positions voisines, mais encore dans des positions identiques.

L'identité de position n'est plus respectée dans le 1-2-dichloroctane.

Dans le dibromopentane les deux halogènes sont identiques, mais éloignés l'un de l'autre.

Pour la réaction benzène-dichloréthane nous pouvons envisager plusieurs modalités de réaction :

1° Il y a réaction entre une molécule de benzène et une molécule de dichloréthane avec formation de β chloréthylbenzène :

$$C^6H^6 + ClCH^2 — CH^2Cl = C^6H^5 — CH^2 — CH^2Cl$$

Le β chloréthylbenzène réagit à son tour avec une deuxième molécule de benzène pour former le α — β diphényléthane :

$$C^6H^5 — CH^2 — CH^2 — Cl + C^6H^6 = C^6H^5 — CH^2 — CH^2 - C^6H^5$$

Le α — β diphényléthane peut réagir à son tour avec une seconde molécule de dichloréthane et le même mécanisme peut se répéter jusqu'à disparition des matières premières.

Concernant ce schéma, on peut faire remarquer que nous n'avons pas trouvé de β chloréthylbenzène parmi les produits de la réaction. Mais on peut trouver du diphényléthane, surtout en opérant avec les proportions : deux molécules de benzène pour une de dichloréthane.

Nous avons aussi pu identifier le composé correspondant dans la réaction du naphtalène avec le dichloréthane.

Tandis que le diphényléthane est donc un composé intermédiaire possible, le cas du β chloréthylbenzène est plus douteux.

Il convient de souligner que le produit réactionnel est exempt de chlore. Il faut donc envisager la possibilité que le mécanisme du premier paragraphe soit à modifier suivant l'un ou l'autre des mécanismes suivants :

2° Le β chloréthylbenzène perd une molécule de gaz chlorhydrique et donne du styrolène :

$$C^6H^5 — CH^2 — CH^2Cl \longrightarrow C^6H^5 — CH = CH^2 + HCl$$

Le styrolène se polymériserait ensuite pour donner des produits de poids moléculaire élevé.

Dans cette hypothèse, le diphényléthane n'apparaît plus comme produit intermédiaire, mais comme produit final d'une réaction secondaire. Cette possibilité n'est pas à éliminer, parce que nous n'avons pas trouvé de diphényléthane en quantité quelque peu appréciable.

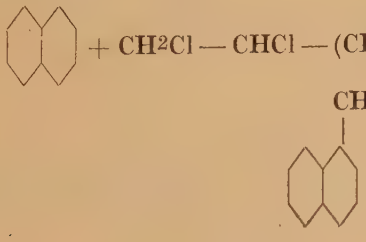
3° Le dichloréthane peut perdre d'abord une molécule de HCl et donner du chlorure de vinyle :

$$Cl\ CH^2 — CH^2\ Cl \longrightarrow Cl\ CH = CH^2 + HCl$$

Le chlorure de vinyle se condense avec le benzène et forme du styrolène :

$$C^6H^6 + CH^2 = CH\ Cl = C^6\ H^5 — CH = CH^2 + HCl$$

Ces deux derniers mécanismes sont possibles parce que nous avons trouvé le produit correspondant au styrolène, dans la réaction du naphtalène avec le dichloroctane-1,2, qui est un naphtyloctylène par ex. :



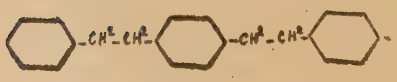
Cependant il faut souligner que la formation de naphtyloctylène peut être due à la dissymétrie dans la position des atomes de chlore et que la présence de cette substance n'est pas absolument convaincante pour établir une analogie dans le cas de la réaction benzène-dichloréthane. On peut aussi faire remarquer que sa présence s'explique par une atténuation des facultés polymérisantes, à cause de la substitution d'une longue chaîne aliphatique au voisinage de la double liaison.

4° On peut aussi admettre que le départ des deux atomes de chlore du dichloréthane et monochlorure de soufre se fait simultanément. Cette hypothèse explique d'une façon satisfaisante l'absence totale de chlore dans les produits de la réaction, ce que les schémas précédents sont incapables de faire. Comme corollaire à cette supposition, il faut nécessairement adjoindre encore une hypothèse sur la constitution du complexe avec le chlorure d'aluminium. Il devra comporter obligatoirement pour une molécule de dichloréthane deux molécules de benzène pour permettre la formation simultanée de deux molécules de gaz chlorhydrique.

Il y a une série de faits qui trouvent ainsi une explication satisfaisante. En dehors de la totale disparition de chlore dont nous avons parlé, elle explique la grande sélectivité dont les réactions du dichloréthane font preuve. Lorsque la molécule aromatique hydrocarbonée devient trop grande par rapport à la molécule de dichloréthane, il semble difficile de réunir deux molécules de carbure pour une molécule de dichloréthane dans un même complexe. Nous avons d'abord l'exemple du naphtalène où il faut admettre l'inverse : plusieurs molécules de dichloréthane pour une de naphtalène.

Si nous remplaçons le naphtalène par du benzyl ou du dibenzylnaphtalène ou encore par de l'anthracène, toute réactivité a disparu. Si l'on compare la constitution du dibenzylnaphtalène avec celle des produits de condensation benzène-dichloréthane, on ne peut s'empêcher de penser qu'il existe une certaine similitude dans la constitution de ces substances et d'être surpris de cette inaptitude réactionnelle.

α — α' dibenzylnaphtalène



produit de condensation benzène-dichloréthane.

Même si par hasard, le produit de condensasion benzène-dichloréthane résulte d'une condensation en méta, on ne comprend pas encore cette inactivité. Ce ne peut pas être le fait de la disubstitution en α parce qu'il y a encore deux positions α libres dans le naphtalène et pour le monobenzylnaphtalène il y en a même trois. En outre, il y a les noyaux benzèniques qui sont monosubstitués seulement.

On revient toujours à cette constatation que la réactivité du dichloréthane n'est pas une propriété intrinsèque de la molécule : elle est la résultante de celle du carbure aromatique et du dichloréthane. La réactivité du carbure aromatique n'est pas non plus une propriété intrinsèque dans ce cas particulier. La réactivité croit en général du benzène au toluène, naphtalène et anthracène. Cette inaptitude réactionnelle pour l'anthracène et le benzylnaphtalène (que nous pouvons considérer comme des dérivés du toluène), est donc spécifique pour le dichloréthane. On est amené à chercher une explication du complexe primaire qui serait alors dans l'impossibilité de se former.

5° Si les deux atomes d'halogènes sont plus éloignés l'un de l'autre comme c'est le cas pour le 1,5-dibromopentane, toute influence réciproque a disparu et nous constatons une réactivité normale comparable à celle des monohalogénures d'alcoyles. Toute sélectivité a disparu. L'anthracène seul ne réagit pas normalement. Il réagit en général mal dans la réaction de Friedel et Crafts avec les halogénures d'alcoyles. Nous pouvons admettre que chaque halogène réagit seul indépendamment l'un de l'autre. Une différence existe vraisemblablement dans l'importance des réactions secondaires qui prédominent dans ce dernier cas.

ALCOYLATION DES CARBURES AROMATIQUES AVEC LES ALCOOLS ET DE L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ

Le premier qui a étudié l'action d'alcools sur des carbures aromatiques en présence d'acide sulfurique concentré comme agent de condensation a été Noelting (1). Ont ensuite utilisé cette réaction : Verley (2), Boedtker (3), H. Meyer et Bern-

(1) *B.* 1892, 25, 791.

(2) *Bull. Soc. Chim. et Fr.* 1898 (3) 19, 67, *Can.*, p. 278, 726. *Chem. Abstr*, 1928, 22, 2754. — *Brit. Pat. Chem. Abstr*, 1929, 23, 395. — U.S.P.I. 756. 575. *Chem. Abstr.*, 1930, 24, 3022.

(3) *Boedtker-Bull. Soc. Chim. Fr.* 1904 (3), 31, 968.

hauer (1), Bodroux (2), Kirmann (3), H.-A. Mayer et E.-E. Turner (4), Truffault (5), Bodroux, Thomassin (6), et R. Pajeau (7).

La plupart des auteurs précités ont appliqué la méthode à l'alcoylation du benzène et de ses dérivés. On peut introduire ainsi jusqu'à trois groupes isopropyles. On obtient le 1-3-4 triisopropylbenzène (1). Avec l'alcool isobutylique il n'y a que deux restes isobutyles de fixés ; également avec l'alcool butylique tertiaire, c'est le paraditertiairebutylbenzène qui est le produit obtenu. D'une règle générale on peut utiliser des alcools primaires secondaires et tertiaires. Seul l'alcool méthylique ne réagit pas ; l'alcool éthylique ne réagit seulement que sous pression et à température élevée.

H. Meyer a également alcoylé le naphtalène, il a obtenu un tétraisopropylnaphtalène de point de fusion 121° parmi les produits les plus lourds. Avec l'alcool isobutylique, un ditertiairebutylnaphtalène semble être le produit principal de la réaction.

Nous avons étendu la réaction de Verley à d'autres carbures aromatiques polycycliques, ainsi qu'à des alcools de poids moléculaires plus élevés. Voici résumé dans le tableau page 76 les principales condensations effectuées, ainsi que les produits réactionnels identifiés.

(1) *Monatsh*, 1929, 53-54, 721.
(2) *Ann. Chim.*, 1929 (10), 11, 511.
(3) *Bull. Soc. Chim*, 1932, 51 451 et 1934, 1, 482.
(4) *J. Chem. Soc.* 1929, 500.
(5) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1932, 6. 728.
(6) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1939, 6, 1411.
(7) *C.R.* 1931, 213, 655. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1943, 10, 198.

Condensation d'alcools avec des carbures aromatiques polycycliques sous l'influence d'acide sulfurique concentré

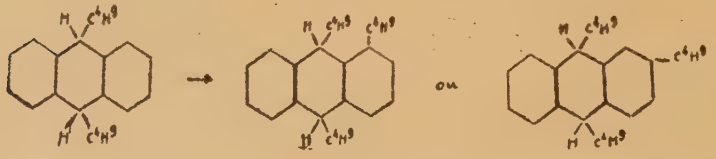
	alcool propylique	alc. octylique secondaire
Naphtalène :	monopropylnaphtalène	monooctylnaphtalène second. dioctylnaphtalène second.

	alcool butylique n.	alcool isoamylique
Naphtalène	—	monoisoamylnaphtalène diisoamylnaphtalène
Tétraline	—	monoisoamyltétraline diisoamyltétraline triisoamyltétraline tétraisoamyltétraline
Diphényle	—	monoisoamyldiphényle diisoamyldiphényle
Acénaphtène	—	entièrement sulfoné
Anthracène	sulfonation	reste en partie inaltéré, en partie sulfoné
Dihydroanthracène	—	diisoamyldihydroanthracène
Dibutyl-9,10-anthracène : la majeure partie est sulfonée. Un peu de tributylanthracène.		
Dihydrodibutyl-9,10-anthracène : dihydrotributylanthracène dihydrotétrabutylanthracène		
Phénanthrène	—	monoisoamylphénanthrène diisoamylphénanthrène.

On voit que l'on introduit au maximum deux restes alcoyles quelque soit le noyau aromatique mis en œuvre. Il n'y a que la tétraline qui en fasse exception. Elle montre une grande réactivité et l'hydrogénation partielle du noyau naphtalénique la protège efficacement contre l'attaque par l'acide sulfurique. Les rendements en sont sensiblement augmentés. On peut dire que les rendements de la réaction ne sont pas bons. Ils ne dépassent guère le poids du carbure mis en œuvre. Ceci provient de la facile sulfonation des dérivés aromatiques alcoylés obtenus. Un essai d'élimination du groupe sulfo par hydrolyse à la vapeur

d'eau surchauffée n'a pas donné de résultats bien encourageants. Il est peu probable que la réaction de Verley arrive à concurrencer dans ces conditions, la réaction de Friedel et Crafts. Elle en a d'abord tous les inconvénients : isomérisation de la chaîne alcoyle ; formation de produits secondaires non saturés ; mélange d'isomères difficiles sinon impossibles à séparer.

Toutefois on peut l'utiliser dans certains cas à l'introduction de chaînes aliphatiques à des endroits du noyau aromatique difficilement accessibles par d'autres méthodes. C'est ainsi qu'il nous a été possible d'introduire dans le noyau anthracénique en partant du dibutyldihydro-9,10-anthracène un troisième et un quatrième groupes butyles. Les positions 9 et 10 étant bloquées déjà par deux restes butyles, l'introduction d'un troisième reste butyle n'est plus possible qu'en position 1 ou 2.



Nous avons donc dans ce cas seulement deux possibilités. Mais l'introduction d'un quatrième groupe butyle ne crée pas moins de dix cas d'isomérie. Tous ces cas ne sont pas également vraisemblables. C'est encore H. Meyer et C. Bernhauer qui ont déterminé avec le plus de soin les configurations des produits obtenus.

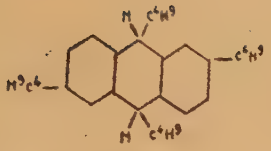
La substitution du dihydrodibutylanthracène crée les mêmes possibilités que la substitution du noyau naphtalénique.

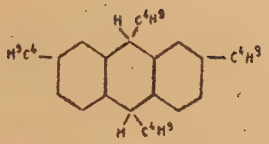
H. Meyer et C. Bernhauer ont prouvé à l'exemple de l'isopropylation du naphtalène qu'il se forme simultanément de l'α et du β isopropylnaphtalène. Il y a beaucoup plus de β que d'α isopropylnaphtalène.

Transposés au cas du tributyldihydroanthracène, et compte tenu d'un empêchement stérique possible pour les positions 1, 4, 5 et 8 par la substitution en 9 et 10, ces résultats laissent présumer la formation prépondérante de tributyl-2-9-10-dihydro-9-10-anthracène.

Parmi les diisopropylnaphtalènes ces auteurs ont démontré la présence de 1,6 ; 2-6 ; et 2-7 diisopropylnaphtalène.

Extrapolé au cas de la dibutylation du dihydrodibutylanthracène, il paraît logique d'admettre surtout la formation de tétrabutyl 2-6-9-10 dihydro 9-10 anthracène et de tétrabutyl 2-7-9-10 dihydro 9-10 anthracène.





Nous arrivons à la conclusion pratique de ces expériences.

Il est difficile d'introduire plus de deux groupes alcoyles dans le noyau aromatique en une seule opération. Ceci est nettement insuffisant pour conférer à la molécule une viscosité convenable pour pouvoir être utilisée comme lubrifiant.

Les rendements sont mauvais.

On aurait avantage à remplacer la composante aromatique par des noyaux partiellement hydrogénés. On augmente ainsi les rendements et on facilite la substitution (possibilité d'introduire à la fin plus de deux restes alcoyles).

DEUXIEME PARTIE

PARTIE EXPÉRIMENTALE

DIPHÉNATES ET NITRODIPHÉNATES

PRÉPARATION DE LA PHÉNANTHRÈNEQUINONE (1)

On dissout à chaud une partie de phénanthrène dans quatre à cinq parties d'acide acétique glacial. On prépare une solution oxydante de 2,2 parties d'acide chromique dans cinq ou six parties d'acide acétique glacial. Pratiquement, l'acide chromique est très imparfaitement dissous et de nombreux cristaux restent au fond du bécher.

On verse un peu de cette solution chromique dans la solution acétique de phénanthrène et chauffe en agitant jusqu'à ce que la coloration, primitivement brune, devienne verte. On continue à ajouter la solution chromique et additionne aussi, peu à peu avec une spatule les cristaux d'acide chromique. On arrête le chauffage, car l'oxydation suffit à maintenir en ébullition la solution. Cette addition peut demander plus d'une heure. Quand elle est terminée, on chauffe pour maintenir au léger bouillon pendant au moins une demi-heure.

Nous avons alors de la phénanthrènequinone en solution acétique. On peut alors opérer de deux manières :

1° Distiller une partie de l'acide acétique pour la récupération.

2° Laisser refroidir pour cristalliser une partie de la phénanthrènequinone et ajouter ensuite de l'eau pour cristalliser la fraction qui reste en solution.

Cette deuxième façon d'opérer présente l'avantage de donner

(1) Fittig, Ostermayer. A. 166, 365.

un produit plus pur. On ajoute de l'eau lentement en agitant fortement avec une baguette pour avoir des cristaux séparés.

On filtre ensuite sur büchner et lave à l'eau distillée.

Généralement, le produit n'est pas pur. Aussi, la phénanthrénequinone séchée est recristallisée dans de l'acide acétique glacial, chaud, qu'on laisse refroidir.

La solution mère est concentrée et laissée à cristalliser tant que le point de fusion des cristaux ne tombe pas.

A partir de 53 gr. 4 de phénanthrène, on obtient 62 gr. 4 d'anthraquinone, soit le rendement théorique 100%.

PRÈPARATION DE L'ACIDE DIPHÉNIQUE (1)

Elle consiste en l'oxydation de la phénanthrènequinone par le mélange : bichromate de potassium-acide sulfurique.

On prépare une solution de 82 gr. de bichromate de potassium dans une solution sulfurique composée de 120 gr. d'acide pur et de 200 gr. d'eau.

On introduit, en agitant, 20,8 gr. de phénanthrènequinone et porte à l'ébullition pendant trois à quatre heures.

Ici, le rendement de l'opération est mauvais, il est en moyenne de 20%.

On laisse refroidir la solution et obtient des cristaux blancs d'acide diphénique. On obtient encore une très faible fraction en diluant la solution oxydante.

Si le point de fusion de l'acide est trop bas on le purifie en le dissolvant à l'état de diphénate de soude et en le reprécipitant par de l'acide chlorhydrique dilué ; on filtre sur un büchner et lave avec très peu d'eau distillée.

DIPHÉNATE D'ÉTHYLE

Préparation

L'éthérification de l'acide diphénique par l'alcool éthylique est opérée en présence d'acide sulfurique.

On met dix fois la quantité théorique d'alcool et 10% en volume d'acide sulfurique.

On maintient à l'ébullition près de 2 heures.

Après l'opération, on élimine l'excès d'alcool et d'acide diphénique.

(1) Monatshefte. *Götz*, 23, 27.

Propriétés

Le diphénate d'éthyle est distillé sous vide poussé entre 166 et 175°.

Il se présente sous la forme d'une huile présentant parfois une très forte surfusion, mais qui cristallise lentement et fond à 42°.

Ses densités sont :

d 48°5 = 1.1161
d 62°5 = 1,1030
d 77°0 = 1,0911
d 90°0 = 1,0797

Températures	Viscosités en poises	Densités calculées
18°0	1,1906	1,1405
31°0	0,4606	1,1296
36°2	0,3392	1,1253
41°2	0,2809	1,1212
43°0	0,2332	1,1196
46°7	0,2052	1,1165
51°2	0,1768	1,1134
60°4	0,1187	1,1048
62°3	0,1153	1,1032
70°8	0,0843	1,0960
71°0	0,0827	1,0958
83°8	1,0575	1,0850
97°8	0,0417	1,0733
109°5	0,0323	1,0633
123°8	0,0254	1,0515
137°5	0,0199	1,0400

Index de viscosité : — 65.

DIPHÉNATE D'HEXYLE

Préparation

La méthode diffère de l'éthérification précédente : on fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux et sec dans un mélange d'acide diphénique et d'alcool hexylique en grand excès.

L'opération dure environ 1 heure 30 minutes.

Après lavages, l'excès d'alcool est éliminé par distillation.

Propriétés

Ce composé présente très peu de surfusion.

Il fond à 40°.

Ses densités sont :

d 47°5 = 1,0165
d 60°0 = 1,0073
d 75°0 = 0,9955
d 90°0 = 0,9838

Températures	Viscosités en poises	Densités calculées
46°0	0,2105	1,0177
60°2	0,1243	1,0067
74°2	0,0777	0,9958
83°0	0,0612	0,9892
90°2	0,0518	0,9836
96°6	0,0452	0,9788
117°5	0,0298	0,9625
137°0	0,0215	0,9476

Index de viscosité : + 17.

DIPHÉNATE DE NONYLE

Préparation

On fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux et sec dans un mélange de 8,5 gr. d'acide diphénique et de 100 gr. d'alcool nonylique normal à l'ébullition. Le traitement est identique à celui des précédents.

Propriétés

Le diphénate de nonyle est une huile non cristallisable, dont le point de congélation est — 40°, ce qui permet de prendre les densités et viscosités à basses températures.

Les densités sont :

d — 18°0 = 1,0235
d — 6°2 = 1,0135
d + 15°8 = 0,9959
d + 42°8 = 0,9757
d + 65°0 = 0,9594
d + 80°0 = 0,9461

Tempé-ratures	Viscosités en poises	Densités calculées
—23°0	27,7800	1,0250
—16°7	13,7210	1,0203
—11°0	7,9188	1,0161
0°	2,9976	1,0078
+ 9°0	1,5505	1,0010
+12°6	1,2205	0,9983
+13°0	1,2018	0,9980
+17°4	0,8948	0,9948
+30°5	0,4521	0,9850
+45°0	0,2379	0,9743
+61°0	0,1352	0,9623
+75°0	0,0908	0,9520
+87°8	0,0643	0,9428
102°0	0,0459	0,9320
120°5	0,0324	0,9183
139°0	0,0239	0,9050

Index de viscosité : + 80.

PRÉPARATION DES 2 ET 4 NITROPHÉNANTHRÈNEQUINONES (1)

On prépare 200 cc. d'une solution d'acide nitrique de densité 1,45 et y verse en mélangeant 30 grammes de phénanthrènequinone sèche. Puis on porte rapidement à l'ébullition et maintient cette ébullition pendant 2 minutes ; il y a un fort dégagement de vapeurs nitreuses. Au bout de ces 2 minutes, on verse rapidement dans deux litres d'eau froide. Il se forme un précipité jaune clair volumineux qui se dépose rapidement. On le filtre, le lave, et le sèche. On obtient ainsi 36 grammes de 2 nitrophénanthrènequinone, de 4 nitrophénanthrènequinone et un peu de 2-7 dinitrophénanthrènequinone.

Pour séparer, on dissout le plus possible de ces 36 grammes de nitrophénanthrènequinone dans un litre d'acide acétique glacial. Une fraction d'environ 6 grammes reste insoluble ; elle est composée de 2 nitrophénanthrènequinone et de 2-7 dinitrophénanthrènequinone.

Pendant le refroidissement, il se dépose 12 gr. de 2 nitrophénanthrènequinone qui cristallise en feuillets jaunes de point de fusion 255°.

(1) J. Schmitt-Austin. *B.* 36, 3731.

On concentre un peu pour obtenir quelques cristaux qui sont un mélange de 2 et 4 nitrophénanthrènequinone. Après chaque concentration et cristallisation on prend le point de fusion.

Par la suite, il ne reste plus que de la 4 nitrophénanthrènequinone que l'on peut obtenir par des concentrations successives de la solution mère ou plus simplement en versant cette solution dans de l'eau froide.

La 4 nitrophénanthrènequinone a un point de fusion de 175°. On la recristallise dans l'alcool.

On obtient ainsi normalement :

18 gr. de 2 nitrophénanthrènequinone.
15 gr. de 4 nitrophénanthrènequinone.

PREPARATION DES ACIDES ORTHO- ET PARANITRODIPHÉNIQUES (1)

La 4 nitrophénanthrènequinone donne l'acide orthonitrodiphénique.

La 2 nitrophénanthrènequinone donne l'acide paranitrodiphénique.

La méthode de préparation est identique pour les deux.

Prenons celle de l'acide orthonitrodiphénique.

12,5 gr. de 4 nitrophénanthrènequinone sont empâtés dans un mortier par 27,5 cc. d'acide sulfurique concentré pur, puis on dilue lentement en arrosant par 125 cc. d'eau. Le tout est versé dans un grand ballon ; on rince le mortier d'un jet de pissette. Puis on ajoute une solution de 50 gr. de bichromate de potassium dans 500 cc. d'eau. On maintient à l'ébullition pendant 5 à 6 heures et laisse refroidir.

A froid, l'acide orthonitrodiphénique cristallise. On le dissout dans une solution ammoniacale diluée (sans trop d'excès d'ammoniaque), puis précipite par un léger excès d'acide chlorhydrique. On le filtre, le sèche ; son point de fusion est 236° ; trop bas puisque le point théorique est 246°.

Pour le purifier, on le redissout dans une solution d'acide acétique à 30% portée à l'ébullition, et cristallise par refroidissement lent. On a ainsi un produit pur.

On peut encore, pour recueillir l'acide, opérer comme suit : on filtre après l'oxydation la solution sulfochromique à l'ébullition, puis la verse dans de l'eau froide.

Pour la purification de l'acide paranitrodiphénique, il suffit de redissoudre dans l'eau bouillante, filtrer et laisser refroidir pour l'obtenir par cristallisation.

(1) J. Schmitt-Austin, *B.* 36, 3733.

ORTHONITRODIPHÉNATE DE PROPYLE

Préparation

Dans un mélange de 13,5 gr. d'acide orthonitrodiphénique et de 55 gr. d'alcool propylique normal, porté à l'ébullition, on a fait passer pendant 1 heure 10 minutes, un courant d'acide chlorhydrique gazeux et sec.

Après extraction et lavages, on obtient une huile passant sous vide poussé vers 205°.

Propriétés

Ses densités sont :

d 19°5 = 1,2282
d 51°0 = 1,2018
d 80°0 = 1,1776

Températures	Viscosités en poises	Densités calculées
21°9	92,682	1,2263
26°3	52,242	1,2226
30°2	29,701	1,2193
36°2	15,438	1,2144
50°1	4,542	1,2024
73°1	0,921	1,1836
91°0	0,339	1,1687
111°1	0,159	1,1522
133°0	0,085	1,1342

Index de viscosité : — 90.

PARANITRODIPHÉNATE DE PROPYLE

Préparation

On met en présence : 11,5 gr. d'acide paranitrodiphénique et 48 gr. d'alcool propylique. Dans ce mélange à l'ébullition, on fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux et sec pendant 1 heure 15 minutes.

Propriétés

Il se présente sous la forme d'une huile passant à 205-215° sous vide poussé.

Ses densités sont :

d 15°7 = 1,2420
d 51°0 = 1,2126
d 80°0 = 1,1875

Températures	Viscosités en poises	Densités calculées
30°8	93,210	1,2294
37°2	33,245	1,2240
42°5	17,662	1,2195
50°1	7,772	1,2131
60°1	3,107	1,2048
74°9	1,116	1,1922
95°1	0,355	1,1750
115°0	0,163	1,1585
130°0	0,098	1,1465

Index de viscosité : — 150.

ORTHONITRODIPHÉNATE D'HEXYLE

Préparation

On mélange 13,5 gr. d'acide orthonitrodiphénique et 96 gr. d'alcool hexylique pur et sec.

On fait passer pendant 1 heure 30 minutes, dans ce mélange à l'ébullition, un courant d'acide chlorhydrique gazeux et sec.

Propriétés

L'huile obtenue, du poids de 15 gr., distille sous le vide poussé à 210-213°.

Ses densités sont :

d 19°0 = 1,1214
d 80°0 = 1,0743

Températures	Viscosités en poises	Densités calculées
—10°3	281,650	1,1440
— 0°2	67,060	1,1362
+ 6°0	30,416	1,1315
+13°8	13,646	1,1255
+19°3	7,889	1,1211
+35°2	2,174	1,1087
+49°8	0,850	1,0977
+70°1	0,328	1,0818
+90°5	0,153	1,0665
110°6	0,086	1,0509
130°0	0,055	1,0358
140°2	0,044	1,0277

Index de viscosité : + 38.

PARANITRODIPHÉNATE D'HEXYLE

Préparation

On mélange 11,5 gr. d'acide paranitrodiphénique et 82 gr. d'alcool hexylique normal pur et sec. Dans ce mélange à l'ébullition on fait barboter un courant d'acide chlorhydrique gazeux et sec jusqu'à saturation. L'opération a duré 1 heure 30 minutes.

Propriétés

On obtient 13 gr. d'huile passant de 212 à 213° sous vide poussé.

Ses densités sont :

d 17°0 = 1,1156
d 80°0 = 1,0663

Températures	Viscosités en poises	Densités calculées
—10°0	220,350	1,1365
— 0°1	52,830	1,1290
+ 9°7	16,327	1,1215
+16°9	7,923	1,1158
+32°2	2,202	1,1040
+49°3	0,705	1,0910
+70°0	0,273	1,0742
+90°1	0,133	1,0587
111°2	0,073	1,0413
130°1	0,050	1,0272
143°2	0,037	1,0172

Index de viscosité : + 5.

PARTIE THÉORIQUE

CONSIDÉRATIONS SUR LA RELATION VISCOSITÉ-TEMPÉRATURE

La relation viscosité-température a fait l'objet de tant de recherches qu'il devient difficile de donner un aperçu succinct de la question. Certains auteurs se sont bornés à chercher une formule mathématique permettant de représenter correctement les résultats obtenus. Il y en a qui sont d'application plus générale que d'autres. La majorité des chercheurs part cependant des considérations théoriques pour établir une formule ayant une signification physique. La vérification de ces formules est alors considérée comme une confirmation de l'hypothèse qui a été la base de départ.

Même si la formule ne vérifie la courbe expérimentale que sur une partie de son parcours (ceci est généralement le cas pour la partie située aux températures les plus élevées), on a pris l'habitude de dire que l'hypothèse s'applique aux températures élevées et qu'aux basses températures d'autres phénomènes, par exemple l'association du liquide, se superposent.

On a donc considéré la courbe viscosité-température comme étant composée de plusieurs courbes, chacune n'étant valable que dans un intervalle restreint de température.

En effet, certains auteurs sont arrivés à la conclusion qu'il n'y a pas de relation entre la viscosité et la température sous une forme finie ; aucune des formules proposées ne peut représenter l'ensemble de la courbe viscosité-température ; toutes ne sont valables que pour un intervalle des températures plus ou moins long.

Ce débat a une importance fondamentale pour l'étude de la théorie de la viscosité. Nous n'en sommes pas encore là : notre ambition se borne à apporter une contribution expérimentale à la connaissance des courbes viscosités-température.

On sait que MM. Hugel et Clairbois ont décrit des courbes logarithme de la viscosité-température (1), notamment d'huiles minérales, donc de mélanges très compliqués, mais aussi de substances pures, comme étant des hyperboles équilatères. Ils ont trouvé (2) que cette formule s'applique avec toute la rigueur désirable aux liquides très visqueux, c'est-à-dire de poids moléculaire élevé : qu'il s'agisse de mélanges ou de substances pures.

Il existe donc des courbes viscosité-température qui sont représentables par une courbe mathématique unique. Tel est le cas par exemple, pour les dialcoyles-dihydroanthracènes. D'après les mesures de M. Tcherkezoff, la courbe du diisoamyl-dihydroanthracène vérifie la loi dans un intervalle de température de 200°, la viscosité varie dans le rapport de 1 à 250.000.

Des déterminations de M. Penide avec des organo-métalliques jusqu'à — 70° ont apporté de nouveaux exemples de corps purs.

Nous avons fait également des contrôles avec des diphénates.

Des vérifications faites à l'aide de déterminations trouvées dans la littérature, par exemple celles de Flory concernant la viscosité de mélanges d'esters de poids moléculaires élevés d'acides bibasiques avec des diols, ont confirmé que cette loi simple est, en effet, applicable aux mélanges (3).

Il nous semble remarquable que la même loi s'applique à des liquides constitués d'une seule espèce de molécules aussi bien qu'à des mélanges.

Mais la loi n'est pas d'application générale.

Nous rappelons que ce sont surtout les liquides visqueux qui lui obéissent. Il est significatif que des corps simples, par exemple le chlore liquide, ne la vérifient pas ; de même des esters de poids moléculaires peu élevés, par exemple les acétates ; depuis l'acétate de méthyle jusqu'à l'acétate d'hexadécyle, on ne peut dire qu'ils constituent une vérification. Les déviations de la courbe sont faibles, il est vrai, mais elles sont systématiques.

Toutes ces substances, signalées comme constituant une classe spéciale dans la relation viscosité-température, ont des viscosités faibles où les erreurs d'expériences sont fortes. Toutes ces substances sont également pures.

Il n'est pas dénué d'intérêt que nous ayons trouvé des mélanges montrant des viscosités déjà élevées dont la courbe log. η en fonction de I/T n'est pas assimilable à une hyperbole équilatère.

(1) *Ann. Off. Nat. Comb. Liquides*, 1939, 235.
(2) Communication privée de M. Hugel.
(3) Voir Monographie de Frechet et Roullet, p. 19. *Librairie Collin.*

La démonstration peut être faite de la manière suivante d'après M. G. Hugel :

Si la courbe log. η en fonction de la température est une hyperbole équilatère, on peut en déduire l'expression :

$$\frac{\lg \eta m - \lg \eta_1}{\lg \eta m - \lg \eta_2} = K \frac{Tm - T^1}{Tm - T_2}$$

où log. η_1 et log. η_2 sont deux viscosités prises aux températures T_1 et T_2. Il est commode de choisir une température T_1 à l'une extrémité et T_2 à l'autre extrémité de l'intervalle des températures étudié. Log. ηm est une viscosité prise à une température située intermédiairement entre T_1 et T_2.

Ceci est une fonction homographique dont l'expression générale est :

$$F(z) = \frac{a\, f(z) + b}{c\, f(z) + d}$$

En voici une application intéressante : on trace deux droites OA et OT qui se coupent sous un angle quelconque. Une de ces droites est prise comme axe des températures ; sur l'autre, on porte les valeurs correspondantes de la fonction :

$$F(z) = \frac{\lg \eta m - \lg \eta_1}{\lg \eta m - \lg \eta_2}$$

En réunissant les valeurs de F (z) portées aux points représentant les températures correspondantes, on obtient autant de droites qui doivent se rencontrer toutes en un point.

Nous donnons deux exemples : l'un correspondant au diphénate de nonyle, l'autre à un tétrabutyldiphényle.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de F (z) avec, en regard, les températures correspondantes.

Les figures 2 et 3 en donnent la représentation graphique.

Diphénate de nonyle		Tétrabutyldiphényle 165-168°	
F (z)	t°	F (z)	t°
0,111	—16°7	0,132	19°9
0,216	—11°0	0,309	25°6
0,461	0°0	0,542	31°8
0,692	9°0	0,943	40°0
0,795	12°6	1,706	50°1
0,971	17°4	3,041	59°9
1,400	30°5	7,329	72°0
2,023	45°0		
3,073	61°0		
4,316	75°0		
6,122	87°8		
9,817	102°0		
22,190	120°5		

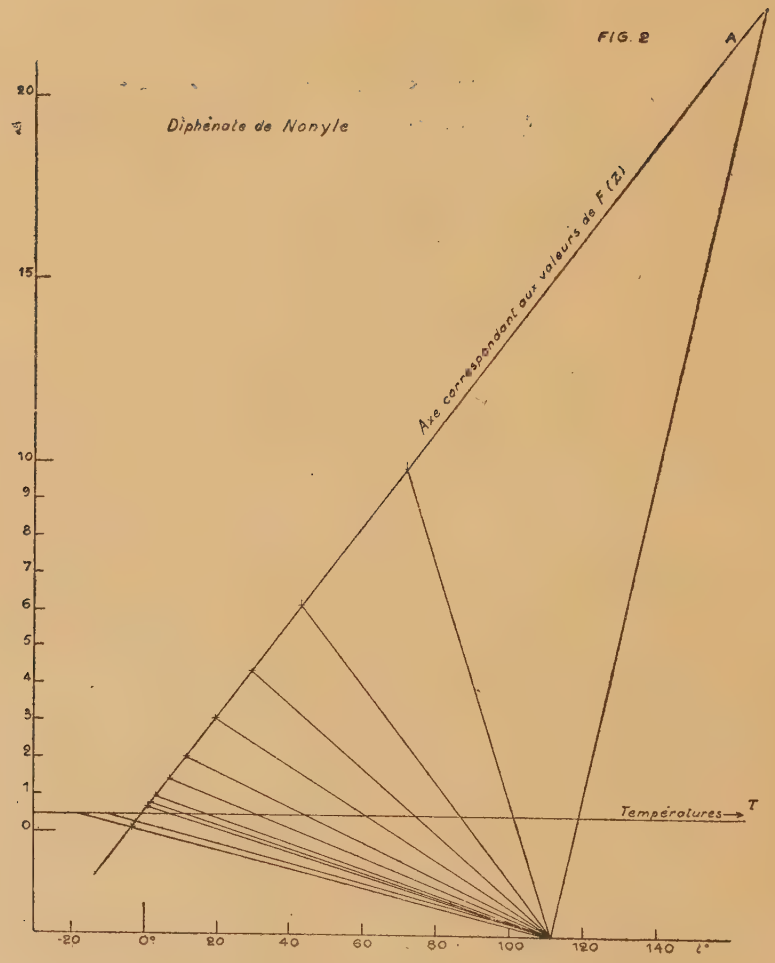
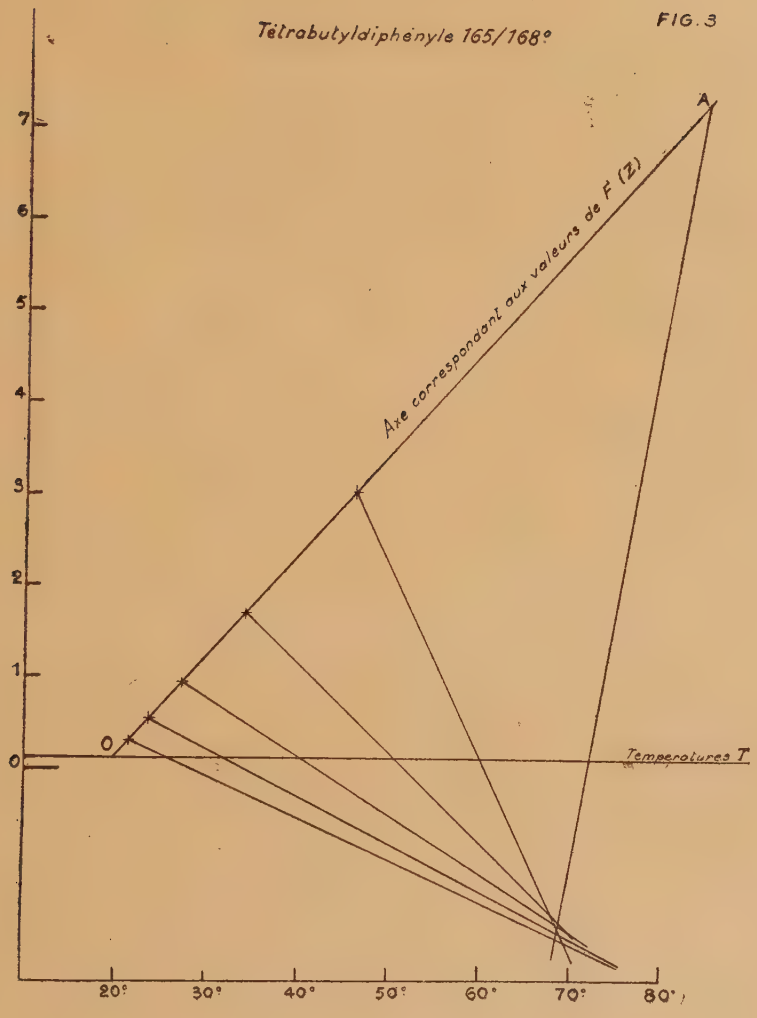


FIG. 2
A
Diphénate de Nonyle
Axe correspondant aux valeurs de F (Z)
Températures → T
20
15
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-20
0°
20
40
60
80
100
120
140
t°


Tétrabutyldiphényle 165/168°
FIG. 3
A
Axe correspondant aux valeurs de F (Z)
7
6
5
4
3
2
1
0
0
Températures T
20°
30°
40°
50°
60°
70°
80°

On voit sur les figures que les valeurs relatives au diphénate de nonyle donnent un point de rencontre nettement déterminé ; ce n'est pas le cas du tétrabutyldiphényle.

La précision des déterminations de η est de 0,8% ; à l'échelle du graphique, cela représente une quantité pratiquement inappréciable (il s'agit du quotient de deux logarithmes). L'absence d'un point unique de rencontre ne peut donc pas être due à une insuffisance de représentation.

Le caractère spécial de la courbe du tétrabutyldiphényle apparaît également en traçant simplement un graphique où l'on porte en abscisse I/T et en ordonnée $\lg\eta$. On obtient, comme on le voit sur la figure 4, deux droites qui se coupent à angle obtus. Il est possible que ces droites correspondent aux parties asymptotiques des branches d'une hyperbole très ouverte.

Pour observer ce phénomène, il est essentiel de dessiner le graphique en tenant compte :

1° De la variation du logarithme de la viscosité qui se fait suivant un ordre de grandeur bien supérieur à celui des variations de l'inverse de la température.

2° De l'ordre de grandeur des erreurs commises dans la détermination de la viscosité d'une part, et de celles de la température d'autre part.

En observant ces règles, on est amené à produire des échelles très différentes pour les deux variables, qui sont le logarithme de la viscosité et l'inverse de la température absolu.

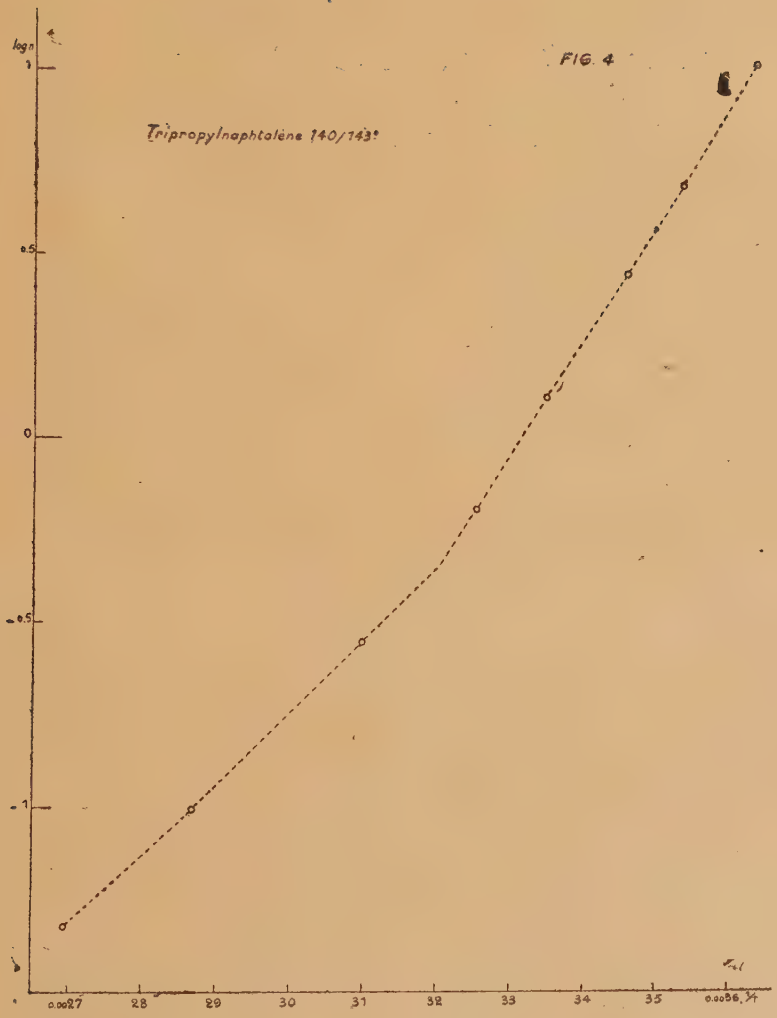
Si on n'y prête aucune attention, on arrive à modifier complètement l'allure des courbes.

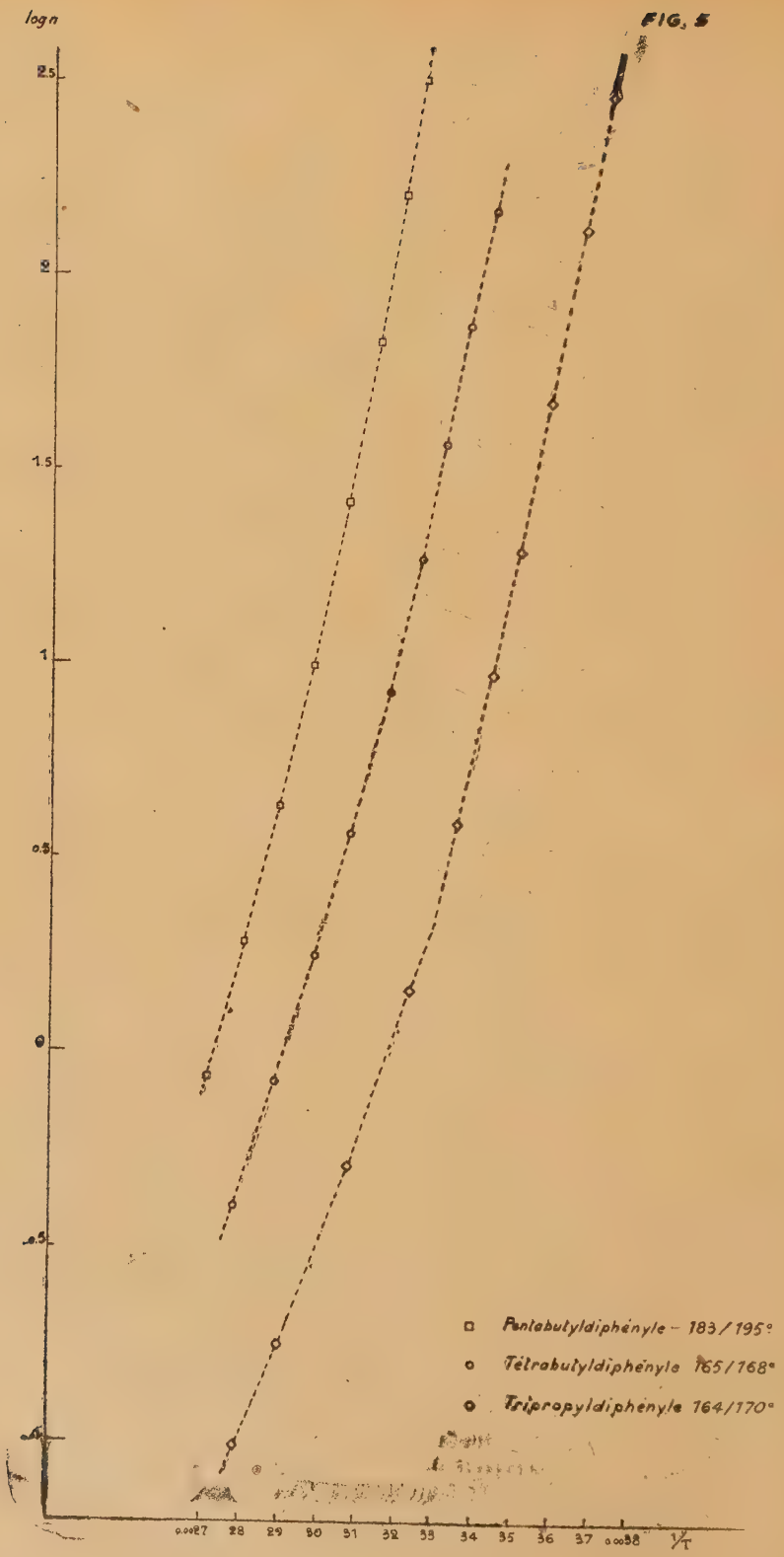
Nous avons rencontré (figure 5) des courbes anormales de la viscosité en fonction de la température pour un certain nombre de nos produits, par exemple :

tripropylnaphtalène	140/143°
tributylnaphtalènes	156/162°, 168/180°, et 190/198°
tétrabutylnaphtalènes	193/198° et 198/218°
tétrabutyldiphényle	165/168°
tripropyldiphényle	164/170°

La courbe anormale provient du fait, certainement, que toutes ces substances sont des mélanges ; mais nous ignorons si c'est la présence d'isomères ou celle d'impuretés qui en est la cause.

FIG. 4


Tripropylnaphtalène 140/143°
log
1
0,5
0
-0,5
-1
0,0027
28
29
30
31
32
33
34
35
0,0036


log n
FIG. 5
2.5
2
1.5
1
0.5
0
-0.5
-1
0.0027
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
0.0038
1/T
Pentabutyldiphényle – 183 / 195°
Tétrabutyldiphényle 165 / 168°
Tripropyldiphényle 164 / 170°

RELATIONS DE LA VISCOSITÉ AVEC LA CONSTITUTION

Les premières études systématiques sur les relations de la structure moléculaire et la viscosité des hydrocarbures ont été entreprises par M. Hugel et ses collaborateurs (Chimie et Industrie, 1931, 282).

Les conclusions auxquelles ces chercheurs arrivaient dès 1931, après avoir fait la synthèse d'un grand nombre d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques sont :

1° Pour obtenir des liquides visqueux dans la série aliphatiques, il faut considérablement augmenter le poids moléculaire.

2° La ramification des chaînes aliphatiques n'a qu'une influence secondaire.

3° La cyclisation augmente fortement la viscosité. Cet effet est surtout sensible pour les carbures à noyaux aromatiques polycycliques.

4° L'introduction de chaînes aliphatiques dans les carbures cycliques augmente la viscosité dans une très forte proportion.

5° La non saturation (présence de doubles liaisons), a très peu d'effet sur la viscosité.

6° L'hydrogénation des noyaux aromatiques augmente la viscosité.

Bien des chercheurs ont depuis étendu nos connaissances dans cette matière. Nous citerons avant tout le travail de Mikeska (1) et celles de ses conclusions qui apportent un complément d'informations.

7° La viscosité augmente avec le nombre de chaînes latérales fixées sur un cycle, si le nombre des atomes de carbone des chaînes demeure inchangé.

8° La viscosité est affectée par la position des chaînes latérales sur le noyau. La différence de viscosité d'isomères de position peut atteindre à 35° jusqu'à 100 %.

La courbe viscosité-température, ou si l'on veut l'index de viscosité, dépend également de la structure. Voici les règles établies par M. Hugel et ses collaborateurs :

1° De deux huiles possédant la même viscosité, par exemple à 50°, l'huile qui a le poids moléculaire le plus bas, est celle

(1) *Ind. Eng. Chem.*, 1936, 28 août, n° 8.

qui possède l'index de viscosité le moins bon. C'est donc surtout le poids moléculaire qui exerce l'influence prépondérante sur l'index de viscosité. Ceci veut dire que la nature aliphatique d'une huile lui confère un bon index de viscosité, parce qu'il faut dans cette série des poids moléculaires élevés pour obtenir de fortes viscosités. L'introduction de cycles dans une molécule provoquant une augmentation subite de la viscosité sans appoint comparable de poids moléculaire, diminue l'index de viscosité.

Mikeska a exprimé ceci d'une autre manière.

2° L'indice de viscosité d'un hydrocarbure augmente dans le même sens que le rapport du nombre des atomes de carbone paraffiniques à celui des atomes de carbone cycliques ; il est bien spécifié que le nombre total des carbones et le nombre des chaînes latérales demeurent inchangés.

3° La nature du cycle détermine l'importance et l'effet que la fixation d'une chaîne latérale, de longueur donnée, exerce sur l'indice de viscosité.

4° Une chaîne paraffinique longue a un effet plus marqué sur l'augmentation de l'indice de viscosité que la fixation de plusieurs chaînes latérales courtes, le nombre total des atomes de carbone paraffiniques étant le même.

5° Pour un nombre donné d'atomes de carbone, les chaînes droites sont plus efficaces sur l'augmentation de l'indice de viscosité que des chaînes ramifiées.

6° L'indice de viscosité n'est que peu influencé par l'isomérie de position des chaînes latérales.

7° La présence de doubles liaisons dans les chaînes latérales n'affecte que peu l'indice de viscosité.

8° L'hydrogénation des noyaux aromatiques n'a que peu d'influence sur l'indice de viscosité.

Quelque précieux que soient ces renseignements, ils sont encore incomplets. Il manque notamment une étude des carbures aromatiques polycycliques polyalcoylés. Les résultats obtenus tant par M. Hugel que par Mikeska ne se rapportent qu'à des carbures cycliques supportant un nombre restreint de chaînes latérales. Aussi, l'effet de la nature du cycle n'est pas encore suffisamment précisé. Notre travail permet de combler cette lacune.

Nous avons réuni dans les tableaux qui suivent les résultats trouvés dans la littérature et ceux que nous avons obtenus dans cette voie. Nous donnons d'abord les renseignements concernant les carbures benzéniques, puis ceux des carbures naphtaléniques. Quelle que soit l'importance de la matière ainsi rassemblée, elle est encore insuffisante à notre gré.

Nous lui reprochons surtout que la majeure partie des renseignements que nous avons apportés nous-mêmes, ne concerne que des carbures qui ne sont pas des individus chimiques purs. Mais quelle que soit l'imperfection de notre contribution, il s'en dégage malgré tout un enseignement qui n'est pas négligeable. Nous trouvons sa plus grande valeur dans l'incitation à des recherches futures pour lesquelles il pourra être un guide précieux.

Voici les constatations que l'on peut faire à la lecture de ces tableaux. Elles confirment en général les résultats antérieurs.

1° La viscosité augmente fortement en substituant le noyau benzénique par les noyaux naphtalénique, diphénylique, anthracénique, phénanthrénique ou pyrénique. Elle n'est pas en rapport avec le faible appoint de poids moléculaire.

2° On augmente la viscosité au-delà de toutes proportions par l'introduction d'un nombre élevé de chaînes latérales.

3° Les isomères de position montrent d'assez fortes variations de la viscosité.

4° Le fait que les carbures benzéniques alcoylés ont une viscosité plus élevée que les dérivés correspondants du cyclohexane est en contradiction avec les faits trouvés à l'exemple d'autres noyaux cycliques. (Koch et Steinbrinck).

Pour l'index de viscosité, nous constatons une anomalie curieuse. Nous trouvons les meilleurs indices non pas pour les dérivés benzéniques, mais pour ceux du naphtalène. Il y a là un phénomène étonnant. Les dérivés monoalcoylés du naphtalène (avec une chaîne latérale ayant jusqu'à huit atomes de carbone), ont un mauvais index de viscosité. Ce dernier s'améliore nettement avec l'introduction de plusieurs chaînes aliphatiques (trois ou quatre).

Pour les carbures polycycliques, cette amélioration de l'index de viscosité par la multiplication des chaînes ne se fait pas encore sentir avec trois ou quatre chaînes (par exemple pour des restes butyles). Il faut en introduire cinq ou six comme le montre l'exemple du phénanthrène.

On devrait donc déjà pouvoir escompter un effet analogue dans le cas du benzène par une introduction de deux ou trois chaînes. Mais on ne constate rien de semblable en se basant sur les résultats de Koch et Steinbrinck. Le noyau benzénique semble par conséquent jouer un rôle à part.

Nous soulignons cet effet parce qu'il montre que la structure chimique ne peut pas résoudre à elle seule le problème de la viscosité. Il rappelle que la viscosité est une résultante directe de la constitution du liquide et du mouvement moléculaire. Ces

deux facteurs dépendent naturellement aussi de la structure chimique en dernier ressort. Cependant cette structure chimique y entre par deux fois et pour des raisons très différentes :

1° D'abord par les forces de cohésion.

2° Ensuite par la forme moléculaire.

On peut par exemple concevoir le cas de deux structures chimiques exerçant des forces de cohésion analogues ; mais, à cause de leurs formes moléculaires, différentes, le résultat global ne sera pas le même. Nous pouvons, par exemple, construire le cas théorique de deux molécules dont l'une est sphérique et l'autre linéaire. Le phénomène d'association sera nettement différent dans ces deux cas à cause de la forme moléculaire. De plus, les volumes occupés par ces deux sortes de molécules seront différents à cause de leur forme. Les mouvements moléculaires en seront affectés. Dans cet ordre d'idée, on peut assimiler le noyau benzénique polysubstitué davantage à une sphère, tandis que le noyau naphtalénique, et, à plus forte raison, les carbures polycycliques à trois noyaux ou plus, a des feuillets plats. Le mouvement moléculaire sera entièrement différent dans ces deux cas ; il s'exerce dans trois directions de l'espace dans le cas du benzène et surtout dans deux seulement pour les autres. Les forces de cohésion pourront s'exercer davantage dans les derniers cas, et le champ moléculaire sera plus symétrique dans un liquide benzénique que dans un liquide naphtalénique.

Nous signalons au lecteur, pour plus d'informations, le livre *Sur la constitution des liquides et la viscosité* que prépare M. Hugel.

Les esters diphéniques nous montrent une autre anomalie intéressante. Malgré une forte augmentation du poids moléculaire, réalisée par le passage du diphénate d'éthyle aux diphénates d'hexyle et de nonyle, la viscosité reste pratiquement la même.

On peut mettre ce fait en parallèle avec le comportement des alcoyldihydroanthracènes de MM. Hugel et Lerer qui montrent un maximum de viscosité pour le dérivé amylique. Le dérivé octylique étant bien moins visqueux.

Il est hors de doute que cette anomalie est en relation avec le passage graduel de la nature aromatique prépondérante des dérivés polycycliques à courtes chaînes aliphatiques à la constitution aliphatique dominante dans les dérivés polycycliques à longues chaînes aliphatiques.

	Viscosités		Poids moléculaire		Index	Littérature	Distillation
	Poises ou cst	Degrés Engler	Théorique	Trouvé	D et D		mm. d'eau
Benzène.....	0,8 cst à 20°	—	78	—	—	Landolt	—
Tri-n-propylbenzène....	3,8 cst à 50° 10,3 cst à 20°	1°28 1°85	204	209	—1000	Koch et Steinbrinck (1)	140/160° sous 15 mm.
Tétra-n-propylbenzène..	9,4 cst à 50° 40,8 cst à 20°	1°79 5°40	246	252	—280	—	160/190° sous 15 mm.
Tri-n-butylbenzène.....	16,9 cst à 50° 116 cst à 20°	2°50 15°0	246	236	—280	—	140/160° sous 6 mm.
Tétra-n-butylbenzène...	58,6 cst à 50° 976 cst à 20°	7°70 130°0	302	303	—200	—	160/180° sous 6 mm.
Tri-n-amylbenzène	12,3 cst à 50° 49,7 cst à 20°	2°10 6°60	288	292	—500	—	190/210° sous 16 mm.
Tri/Tétra-n-amylbenz...	35,8 cst à 50° 217 cst à 20°	4°80 27°0	288-358	326	—200	—	210/230° sous 16 mm.

(1) Brennstoff Chemie, 1938, t. 19.

DERIVES DU BENZÈNE
(suite)

	Viscosités		Poids moléculaire		Index	Littérature	Distillation
	Poises ou cst	Degrés Engler	Théorique	Trouvé	D et D		mm. d'eau
Hexaéthylcyclohexane. ..	7,51 cst à 50°	1°61	252	—	0 à <—100	Lérer. Ann. O.N.C.L. 1933	153/155° sous 15 mm.
	25,25 cst à 20°	3°50					
	1,57 cst à 135°	1°07					
	1,32 cst à 150°	1°04					
Hexaéthylbenzène.....	3,09 cst à 135°	1°22	246	—	—120	—	—
	2,32 cst à 150°	1°15					
Tétraisopropylbenzène. ..	1,49 cst à 135°	1°06	246	—	—400	—	—
	1,26 cst à 150°	1°03					
Tétraisopropylcyclohex...	1,36 cst à 135°	1°05	252	—	— 20 à <—100	Lérer	150/153° sous 15 mm.
	1,18 cst à 150°	1°02					
	17,92 cst à 20°	2°60					
	5,93 cst à 50°	1°47					

(1) *Brennstoff.. Chemie.* 1938, 19, 277.

	Viscosités		Poids moléculaire		Index	Littérature	Distillation
	Poises ou cst	Degrés Engler	Théorique	Trouvé	D et D		Vide poussé
Naphtalène.....	0,0090 Ip à 84° 0,00758 p à 100°	—	128	—	—	Tcherkézoff	—
Hexaéthylnaphtalène...	18000 cst à 50°	230°0	296	291	—200	Tcherkézoff	220/275°
	35 cst à 100°	4°7					
Octoéthylnaphtalène....	930 cst à 133°	122°0	362	365	—150	Tcherkézoff	résidu
	134° cst à 160°	17°6					
Monopropylnaphtalène..	3,14 cst à 50°	1°22	170	—	—	Thèse p. 13	113/137°
	9,24 cst à 20°5	1°76					
Tri-n-propylnaphtalène...	30,8 cst à 50°	4°18	254	252	— 20	Thèse p. 15	140/145°
Tri-n-butylnaphtalène ..	117 cst à 50°	14°0	296	318	+ 37	Thèse p. 18	156/162°
	138 cst à 50°	18°4	296	311	+ 39	Thèse p. 19	168/180°
	124 cst à 50°	16°3	296	281	+ 52	Thèse p. 17	190/198°

DÉRIVÉS DU NAPHTALÈNE (*suite*)

	Viscosités		Poids moléculaire		Index	Littérature	Distillation
	Poises ou cst	Degrés Engler	Théorique	Trouvé	D et D		Vide poussé
Tétrabutylnaphtalène...	238 cst à 50°	31°5	352	360	+ 52	Thèse p. 19	193/198° Vide poussé
	350 cst à 50°	46°0	352	345	+ 40	Thèse p. 20	198/218° Vuide possé
Monoisobutylnaphtalène.	16,63 cst à 67°	2°5	184	206	—200	Thèse p. 21	134/142° Vide poussé
Monoisoamylnaphtalène.	4,90 cst à 50°2	1°39	198	199	—	Thèse p. 22	170/185° sous 15 mm.
Monooctylnaphtalène. ...	6,90 cst à 50°	1°56	240	235	—	Thèse p. 24	205/215° sous 15 mm.
Naphtyloctylène.....	17,1 cst à 50°	2°54	238	220	—180	Tcherkézoff	200/250° sous 15 mm.
	103 cst à 20°	13°5					
Naphtylènedioctylène...	740 cst à 50°	96°0	348	320	— 40	Tcherkézoff	200/230° Vide poussé
	38,5 cst à 95°	5°1					
Dinaphtyloctylène.....	1419 cst à 78°5	187°0	362	410	—130	Tcherkézoff	230/300° Vide poussé
	303 cst à 95°	40°0					
Monoisoamyltétraline. ..	8,54 cst à 50°	1°7	202	206	—	Thèse p. 31	115/135° Vide poussé
Triisoamyltétraline.....	14000 cst à 50°	1842°0	342	342	—	Thèse p. 31	188/210° Vide poussé

DÉRIVÉS DU DIPHÉNYLE

	Viscosités		Poids moléculaire		Index	Littérature	Distillation
	Poises ou cst à 50°	Degrés Engler à 50°	Théorique	Trouvé	D et D		Vide poussé
Tripropyldiphényle.	0,4961 p	7,2	280	271	—100	Thèse p. 34	164/170°
	1,074 p	15,5	280	286	—100	Thèse p. 34	170/171°
Tétrabutyldiphényle.	3,560 p.	56	378	363	— 15	Thèse p. 36	185/188°
	7,070 p	105	378	365	— 25	Thèse p. 36	167/170°
Pentabutyldiphényle ...	27,35 p	401	434	413	— 50	Thèse p. 37	183/195°

DÉRIVÉS DU PHÉNANTHRÈNE

	Viscosités		Poids moléculaire		Index	Littérature	Distillation
	Poises ou cst	Degrés Engler	Théorique	Trouvé	D et D		Vide poussé
Tétrabutylphénanthrène.	23,55 p à 50°	330°	402	420	—150	Thèse p. 40	213 /226°
Pentabutylphénanthrène	5737 cst à 50°2	760°	458	464	+ 66	Thèse p. 40	232 /250°
Hexabutylphénanthrène.	3139 cst à 110°5	415°	514	510	+ 50	Thèse p. 40	résidu
DÉRIVÉ DU PYRÈNE							
Dihydrodiisobutylpyrène	11, 47 p à 50°	2°1	316	—	—	—	—

DÉRIVÉS DE L'ANTHRACÈNE

	Viscosités		Poids moléculaire		Index	Littérature	Distillation
	Poises	Degrès Engler	Théorique	Trouvé	D et D		Vide poussé
Anthracène.....	226° 0,00559 p	—	178	—	—	Tcherkézoff	—
Diéthyldihydroanthracè..	50° 0,1705 p	—	236	236	—200	—	—
Dibutyldihydroanthracè.	50° 0,630 p	8°50	292	292	—200	—	162/166°
Dihydrotri-n-butylanthra	50° 2,587 p	36°0	348	—	—130	Thèse p. 47	200/204°
Dihydrotétra-n-butylant.	50° 9,460 p.	130°0	404	—	—130	Thèse p. 47	230/240°
Diisoamyldihydroanthra.	50° 1,638 p	22°2	320	—	—220	—	200°
Dioctyl-sec-dihydroanthr	50° 0,838 p	11°8	404	—	— 90	—	185/195°

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

1° Nous avons préparé des dérivés poyalcoylés de carbures aromatiques polycycliques tels que, le naphtalène, le diphényle, l'anthracène, le phénanthrène, en y introduisant des chaînes aliphatiques à trois, quatre et cinq atomes de carbone.

Pour ce faire, nous avons utilisé la réaction de Friedel et Crafts avec les halogénures d'alcoyles correspondants.

Nous avons également étudié l'action des alcools sur les carbures aromatiques, polycycliques sous l'influence d'acide sulfurique concentré suivant la méthode de Verley.

2° Nous avons étudié la réaction de Friedel et Crafts avec des dihalogénures : dichloréthane, dichloroctane 1-2, dibromopentane 1-5 et de monochlorure de soufre S^2 Cl^2.

3° Nous avons préparé des diphénates : diphénates d'éthyle, d'hexyle et de nonyle, ainsi que des dérivés nitrés des diphénates de propyle et d'hexyle.

4° Les courbes viscosités-températures des composés préparés ont été déterminées avec beaucoup de soin autant qu'il était possible dans l'intervalle des températures le plus large.

Les conclusions concernant la réaction de Friedel et Crafts sont les suivantes :

1° Il est possible d'introduire au maximum dans le naphtalène huit radicaux éthyle, huit propyles et six butyles.

Le diphényle fixe huit restes propyles et huit butyles.

Le phénanthrène fixe six restes butyle.

2° Il se produit des réactions secondaires au cours de la réaction de Friedel et Crafts avec des monohalogénures qui se trahissent par la non saturation du produit réactionnel. Le siège de ces réactions secondaires se trouve dans les carbures aromatiques alcoylés eux-mêmes. La quantité de produits secondaires formés par action du chlorure d'aluminium sur l'halogénure d'alcoyle seul est faible.

3° Les carbures aromatiques montrent une très faible sélectivité de réaction avec le dichloréthane.

Le benzène réagit très facilement, le naphtalène déjà beaucoup moins, les benzylnaphtalènes et l'anthracène plus du tout.

La réactivité du dichloroctane est beaucoup amoindri par comparaison avec celle du dichloréthane. Celle du dibromopentane ne se distingue plus de la réactivité des monohalogénures.

4° Le mode de réaction du dichloréthane avec le benzène est différent de celui qui existe avec les autres carbures. On obtient avec le benzène un enchaînement linéaire de noyaux benzéniques, tandis qu'avec le naphtalène on obtient comme produit principal de la réaction de l'octoéthylnaphtalène.

Le monochlorure de soufre réagit avec le benzène en formant des hétérocycliques dérivants du thianthrène avec substitution des restes phényldisulfures.

5° Le dichloroctane donne des alcoylnaphtalènes avec une chaîne latérale non saturée.

6° La constitution des produits réactionnels du dibromopentane avec les carbures aromatiques est complexe. Il n'a pas été possible de préciser leur constitution.

L'étude de la viscosité nous a amené à formuler les constatations que voici :

1° La viscosité augmente fortement en substituant au noyau benzénique un noyau naphtalénique, diphénylique, anthracénique, etc...

2° L'introduction d'un nombre élevé de chaînes latérales dans un noyau aromatique augmente la viscosité au-delà de toute proportion

3° Les isomères de position montrent d'assez fortes variations de la viscosité.

4° Les carbures benzéniques alcoylés ont une viscosité plus élevé que celle des dérivés cyclohexaniques correspondants, contrairement à ce que l'on observe pour les autres carbures polycycliques.

5° Parmi les produits préparés, certains ont une courbe viscosité-température tout à fait normale.

6° Ce sont les dérivés naphtaléniques qui donnent des huiles ayant le meilleur indice de viscosité.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

Avant-Propos. 8

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Composés du Benzène. 9
Condensation Benzène-Dichloréthane. 9
Condensation Benzène-Monochlorure de soufre. 9
Condensation Benzène-Dibromopentane 10

Composés du Naphtalène. 11
Littérature des Éthylnaphtalènes. 11
Condensation Naphtalène-Bromure d'éthyle. 11
Littérature des Propylnaphtalènes. 12
Condensation Naphtalène-Alcool propylique. 13
Condensation Naphtalène-Bromure de propyle. 14
Littérature des Butylnaphtalènes. 16
Condensation Naphtalène-Bromure de butyle. 17
Condensation Naphtalène-Chlorure de butyle. 18
Condensation Naphtalène-Bromure d'isobutyle. 20
Condensation Naphtalène-Alcool isoamylique. 22
Condensation Naphtalène-Alcool octylique. 23
Condensation Naphtalène-Dichloréthane. 25
Condensation Naphtalène-Dibromopentane. 27
Condensation Naphtalène-Dichloroctane. 27
Condensation α Benzylnaphtalène-Dichloréthane. 29
Condensation α Benzylnaphtalène-Dibromopentane. 30
Condensation α — α' Dibenzylnaphtalène-Dichloréthane. . 30
Condensation α — α' Dibenzylnaphtalène-Dibromopentane 31
Condensation Tétraline-Alcool isoamylique. 31

Dérivés du Diphényle. 33
Littérature 33
Condensation Diphényle-Bromure de propyle. 33
Condensation Diphényle-Chlorure de butyle. 35
Condensation Diphényle-Chlorure d'isobutyle. 37
Condensation Diphényle-Alcool isoamylique 38

Pages

Composés du Phénanthrène, ... 39
Littérature des Butylphénanthrènes..... 39
Condensation Phénanthrène-Chlorure de butyle..... 39
Condensation Phénanthrène-Alcool isoamylique..... 41

Composés de l'Anthracène..... 42
Condensation Anthracène-Dichloréthane..... 42
Condensation Anthracène-Dibromopentane..... 42
Condensation Anthracène-Dichloroctane..... 42
Essais de condensation avec les alcools..... 43
Condensation Dihydroanthracène-Alcool isoamylique..... 44
Condensation Dibutylanthracène-Alcool butylique..... 45
Condensation Dihydrodibutylanthracène-Alcool butylique. 45
Condensation-Anthraquinone-Alcool isoamylique..... 48

PARTIE THÉORIQUE

Alcoylation des carbures aromatiques par la réaction de Friedel et Crafts..... 49
Réaction de Friedel et Crafts avec des dihalogénures d'alcoyles..... 61
Mécanisme de la réaction de Fridel et Crafts avec les dihalogénures..... 70
Alcoylation des carbures aromatiques avec les alcools et de l'acide sulfurique..... 73

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Diphénates et Nitrodiphénates..... 78
Préparation de la Phénanthrènequinone..... 78
Préparation de l'acide diphénique..... 79
Diphénate d'éthyle 79
Diphénate d'hexyle..... 80
Diphénate de nonyle..... 81
Préparation des 2 et 4 nitrophénanthrénoquinones..... 82
Préparation des acides ortho et paranitrodiphéniques..... 83
Orthonitrodiphénate de propyle..... 84
Paranitrodiphénate de propyle 84
Orthonitrodiphénate d'hexyle..... 85
Paranitrodiphénate d'hexyle..... 86

PARTIE THÉORIQUE

Considérations sur la relation Viscosité-Température..... 87
Relations de la viscosité avec la constitution..... 95
Résumé et conclusions 106

Imprimerie Générale, J. de Bussac, 2, cours Sablon, Clermont-Ferrand.
Dépôt légal 1er trimestre 1945, N° 08

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LE FLUAGE DES METAUX.
L'ALTERATION DES ACIERS PAR L'HYDROGENE
ET LE METHANE.

Vu et approuvé :
Clermont-Ferrand, le 18 août 1944,
Pour le Doyen de la Faculté des Sciences,
L'Assesseur,
H. WEISS.

Vu et permis d'imprimer :
Clermont-Ferrand, le 19 août 1944,
Pour le Recteur de l'Académie,
Le Vice-Président du Conseil de l'Université,
A. FORSTER.